

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 2 月 9 日 (09.02.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/010744 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/42 (2006.01)

南山区深圳大学城学苑大道 1068 号,
Guangdong 518055 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/137705

(22) 国际申请日: 2021 年 12 月 14 日 (14.12.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110897199.2 2021 年 8 月 5 日 (05.08.2021) CN

(71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF
ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY
OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市

(72) 发明人: 薛冬峰(XUE, Dongfeng); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 李云龙(LI, Yunlong); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 王晓明(WANG, Xiaoming); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京中巡通大知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONG XUN TONG DA INTELLECTUAL
PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国北京市西城区榆树馆胡同东口1层106, Beijing 100195 (CN)。

(54) Title: X-RAY ACTIVE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: X光活性材料及其制备方法和应用

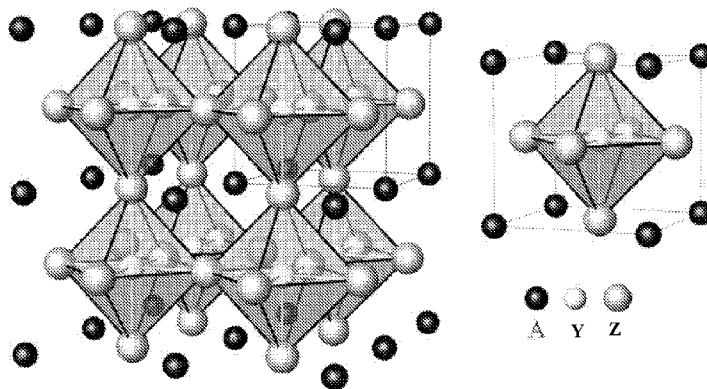


图 2

(57) Abstract: The present application belongs to the technical field of photoelectricity, and relates in particular to an X-ray active material, a preparation method therefor, and a method for preparing a perovskite X-ray active layer, and an X-ray detector. The X-ray active material is a halide perovskite material, and the chemical general formula thereof is: AYZ_3 , wherein A comprises an alkali metal ion or an organic ammonium ion, Y comprises a carbon group metal element, and Z comprises at least one halogen. In the X-ray active material of the present application, due to the synergistic effect between alkali metal ions or organic ammonium ions and halogens as well as carbon group metal elements such as lead, the X-ray absorption and conversion efficiency of the active material are significantly increased; meanwhile, the carrier migration efficiency and the stability of the active material are also increased, such that the X-ray active material has better application prospects.

(57) 摘要: 本申请属于光电技术领域, 尤其涉及一种X光活性材料及其制备方法, 以及一种钙钛矿X光活性层的制备方法, 一种X光探测器。其中, X光活性材料为卤化物钙钛矿材料, 其化学通式为: AYZ_3 ; 其中, A包括碱金属离子或者有机铵离子, Y包括碳族金属元素, Z包括至少一种卤素。本申请X光活性材料, 通过碱金属离子或者有机铵离子与卤素、铅等碳族金属元素等的协同作用, 显著提高了活性材料的X光吸收及转化效率, 同时提高了其载流子迁移效率以及材料的稳定性, 使其有更好的应用前景。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

X 光活性材料及其制备方法和应用

技术领域

本申请属于光电技术领域，尤其涉及一种 X 光活性材料及其制备方法，以及一种钙钛矿 X 光活性层的制备方法，一种 X 光探测器。

背景技术

X 光探测器(X-ray detector)是一种将 X 射线能量转换为可供记录的电信号的装置。近年来，随着 X 光探测器的大规模推广和使用，X 光探测器在小型安检设备、工业零件检测、大型集装箱检测、医疗等领域的运用越来越多。

目前，X 光探测器应用较多的是采用闪烁体的间接转化 X 光探测器，通常由闪烁体，探测器芯片，以及基板组合而成；工作原理是 X 光子入射进入闪烁体，转换为可见光输出，进入探测器芯片，再由探测器芯片进行光电转换，形成电信号，并通过芯片与基板上的导线传输至后续的信号处理芯片，从而形成最终的图像。与之相比，直接转化 X 光探测器可直接将 X 光吸收转化为电荷载流子，具有所需辐射剂量小、空间分辨率高、对比度范围大以及器件结构简单等优势，在高端医疗影像应用方面有更广阔的应用前景。直接转化 X 光平板影像探测器的核心是 X 光活性层，它是一种直接将 X 光吸收转化成电荷载流子的材料。目前，性能优越的 X 光活性材料可选择种类少，砷掺杂的无定型硒材料（a-Se:As）作为 X 光活性层是主流方法。但是，基于该材料的器件一方面制备条件苛刻，另一方面对高能量 X 光探测效率极低。因此，寻找可替代材料对发展下一代 X 光影像探测器意义重大。

卤化物钙钛矿材料由于具有优秀的 X 光吸收性质、高的载流子迁移率以及长的载流子寿命，因此被视为最有可能替代 a-Se:As 的下一代材料。当前技术制备钙钛矿 X 光活性层多为基于溶液中成核生长的钙钛矿单晶，这种方法可以比较方便的获得高质量和一定厚度的钙钛矿材料，但是这种工艺方法对后期功

能层制备带来限制，且成本高、速率慢、面积小，因此不适合大规模工业生产。同时，在目前的技术中，钙钛矿单晶多数是基于双金属电极，与基于导电氧化铟锡（ITO）的 TFT 等阵列基底结合效果差，严重制约钙钛矿基直接转化 X 光探测器影像应用前景。

发明内容

本申请的目的在于提供一种 X 光活性材料及其制备方法，以及一种 X 光探测器，旨在一定程度上解决现有可直接将 X 光转化成电信号的 X 光活性材料种类少，对高能量 X 光探测效率低的问题。

为实现上述申请目的，本申请采用的技术方案如下：

第一方面，本申请提供一种 X 光活性材料，所述 X 光活性材料为卤化物钙钛矿材料，其化学通式为： AYZ_3 ；其中，A 包括碱金属离子或者有机铵离子，Y 包括碳族金属元素，Z 包括至少一种卤素。

进一步地，所述 A 包括 Cs^+ 或者 Cs^+ 和 Rb^+ 。

进一步地，所述有机铵离子包括： $CH_3NH_3^+$ 、 $CH_2(NH_3)_2^+$ 中的至少一种。

进一步地，所述 Y 包括：铅、锡中的至少一种。

进一步地，所述卤素包括：氯、溴、碘中的至少一种。

进一步地，所述 X 光活性材料的化学通式为： $APbZ^1_x Z^2_{3-x}$ ；其中， Z^1 和 Z^2 分别选自不同的卤素， $0.5 \leq x \leq 1.5$ 。

进一步地，所述 X 光活性材料的化学通式为： $APbBr_x I_{3-x}$ 。

进一步地，所述 X 光活性材料中 $0.85 \leq x \leq 1.05$ 。

第二方面，本申请提供一种 X 光活性材料的制备方法，包括以下步骤：

在惰性气氛下，将有机卤化铵或者卤化碱金属和卤化碳族金属与第一有机溶剂进行混合反应后，真空干燥并退火处理，得到钙钛矿型 X 光活性材料。

进一步地，所述 X 光活性材料中，有机铵离子或者碱金属离子的摩尔量、碳族金属离子的摩尔量与卤素的摩尔量之比为 1:1:3。

进一步地，所述真空干燥的温度为 20~40℃。

进一步地，所述退火处理的条件包括：以 5~10℃/h 的速率将温度从 20~40℃ 升温至 110~130℃。

进一步地，所述有机卤化铵选自： $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2\text{I}$ 中的至少一种。

进一步地，所述卤化碱金属选自： CsCl 、 CsBr 、 CsI 、 RbCl 、 RbBr 、 RbI 中的至少一种。

进一步地，所述卤化碳族金属选自：氯化铅、溴化铅、碘化铅、氯化锡、溴化锡、碘化锡中的至少一种。

进一步地，所述第一有机溶剂选自：氯苯、甲苯、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种。

第三方面，本申请提供一种钙钛矿 X 光活性层的制备方法，包括以下步骤：

在惰性气氛下，将 X 光活性材料、导电高分子粘合剂与第二有机溶剂混合，得到混合浆料；

将所述混合浆料沉积在衬底上，真空干燥后进行退火处理，在所述衬底上形成钙钛矿 X 光活性层。

进一步地，所述混合浆料中，所述 X 光活性材料、所述导电高分子粘合剂和所述第二有机溶剂的质量比为 (90~110):1:(10~20)。

进一步地，所述将 X 光活性材料、导电高分子粘合剂与第二有机溶剂混合的步骤包括：将所述 X 光活性材料的原料组分与所述导电高分子粘合剂和所述第二有机溶剂进行混合。

进一步地，所述导电高分子粘合剂选自：聚噻吩、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]中的至少一种。

进一步地，所述第二有机溶剂选自：氯苯、甲苯、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种。

进一步地，所述真空干燥的温度为 20~40℃。

进一步地,所述退火处理的条件包括:以 5~10℃/h 的速率将温度从 20~40℃ 升温至 110~130℃。

进一步地,所述钙钛矿 X 光活性层的厚度 100-1000μm。

进一步地,所述 X 光活性材料的原料组分包括:有机卤化铵或者卤化碱金属和卤化碳族金属。

第四方面,本申请提供一种 X 光探测器,所述 X 光探测器包括上述的 X 光活性材料,或者上述方法制备的钙钛矿 X 光活性层。

本申请第一方面提供的 X 光活性材料为卤化物钙钛矿材料,化学通式为: AYZ_3 , 其中, A 包括碱金属离子或者有机铵离子, Y 包括碳族金属元素, Z 包括至少一种卤素, Z 位以 6 配位的形式与 Y 位碳族金属元素形成正八面体, 八个 $[YZ_6]^{4-}$ 正八面体以共顶点连接的形式组成一个笼子, A 位占据该笼子的中心起到钙钛矿结构支撑作用, 与 Z 位形成 12 配位。并且, Y 位碳族金属元素, 原子序数大, 对 X 光的吸收效率高, 远远大于硒等元素。本申请提供的 X 光钙钛矿活性材料, 通过 AYZ_3 中碱金属离子或者有机铵离子与卤素、铅等碳族金属元素等的协同作用, 显著提高了活性材料的 X 光吸收及转化效率, 同时使 X 光活性材料拥有高电荷载流子迁移率, 长电荷载流子扩散长度, 以及非常好的体相缺陷容忍度等特性, 使其有更好的应用前景。

本申请第二方面提供的 X 光活性材料的制备方法, 为防止原料吸水潮解以及被氧化, 在惰性气氛下, 将有机卤化铵或者卤化碱金属和卤化碳族金属与第一有机溶剂进行混合处理, 使各原料组分充分接触反应, 进行自组装生成钙钛矿型 X 活性材料的初产物, 然后通过干燥处理去除反应体系中溶剂成分, 再进行退火处理, 通过热扰动使 X 光活性材料进一步自组装, 使钙钛矿晶型更加有序化, 提高 X 光活性材料的纯度、结构完整, 使其性能更稳定, 从而得到钙钛矿型 X 光活性材料。本申请 X 光活性材料的制备方法, 对设备要求低, 工艺简单高效, 成本低, 适用于工业化大规模生产和应用。

本申请第三方面提供的钙钛矿 X 光活性层的制备方法, 为防止原料吸水潮

解以及被氧化，在惰性气氛下，将 X 光活性材料、导电高分子粘合剂与第二有机溶剂混合均匀，然后将混合浆料沉积在衬底上，通过真空干燥去除浆料中多余溶剂，再进行退火处理，使浆料固化成型的同时使 X 光活性材料进一步自组装，提高活性层中 X 活性材料钙钛矿晶型的有序性，结构完整性，纯度，性能稳定性等特性。本申请钙钛矿 X 光活性层的制备方法，工艺简单，对设备要求低，混合浆料在衬底上沉积可以大面积快速制备不同厚度的钙钛矿 X 光活性层，制备灵活高效，且制备的钙钛矿 X 光活性层与衬底结合稳定性好，对 X 光吸收转化效率高，光电性能优越，适应范围广。

本申请第四方面提供的 X 光探测器，由于包含有上述 X 光活性材料或者钙钛矿 X 光活性层，X 光探测器接受 X 光辐射时，钙钛矿 X 光活性层中 X 光活性材料首先吸收光子产生电子和空穴对，然后这些电子和空穴对在外电场的作用下转换为自由载流子向电极迁移，最后被各自的电极收集。本申请 X 光探测器能够直接将 X 光吸收转化成电荷载流子，X 光吸收转化效率高，对高能量 X 光探测同样具有较高的效率，且光电稳定性好。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1~2 是本申请实施例提供的 X 光活性材料的结构示意图；

图 3 是本申请实施例 1 和对比例 1 提供 X 光探测器在不同时间的 X 光辐照下的 I-t 测试图；

图 4 是本申请实施例 1 提供的 X 光活性材料制备的 X 光探测器的 I-V 测试图。

具体实施方式

为了使本申请要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

本申请中，术语“和/或”，描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A 和/或 B，可以表示：单独存在 A，同时存在 A 和 B，单独存在 B 的情况。其中 A，B 可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

本申请中，“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。“以下至少一项(个)”或其类似表达，是指的这些项中的任意组合，包括单项（个）或复数项（个）的任意组合。例如，“a，b 或 c 中的至少一项（个）”，或，“a，b 和 c 中的至少一项（个）”，均可以表示：a，b，c，a-b（即 a 和 b），a-c，b-c，或 a-b-c，其中 a，b，c 分别可以是单个，也可以是多个。

应理解，在本申请的各种实施例中，上述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后，部分或全部步骤可以并行执行或先后执行，各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定，而不对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

在本申请实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的，而非旨在限制本申请。在本申请实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”和“该”也旨在包括多数形式，除非上下文清楚地表示其他含义。

本申请实施例说明书中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的含量，也可以表示各组分间重量的比例关系，因此，只要是按照本申请实施例说明书相关组分的含量按比例放大或缩小均在本申请实施例说明书公开的范围之内。具体地，本申请实施例说明书中的质量可以是 μg 、 mg 、 g 、 kg 等化工领域公知的质量单位。

术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，用来将目的如物质彼此区分开，而

不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。例如，在不脱离本申请实施例范围的情况下，第一 XX 也可以被称为第二 XX，类似地，第二 XX 也可以被称为第一 XX。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

如附图 1 和 2 所示，本申请实施例第一方面提供一种 X 光活性材料，X 光活性材料为卤化物钙钛矿材料，其化学通式为： AYZ_3 ；其中，A 包括碱金属离子或者有机铵离子，Y 包括碳族金属元素，Z 包括至少一种卤素。

本申请实施例第一方面提供的 X 光活性材料为卤化物钙钛矿材料，化学通式为： AYZ_3 ，其中，A 包括碱金属离子或者有机铵离子，Y 包括碳族金属元素，Z 包括至少一种卤素，Z 位以 6 配位的形式与 Y 位碳族金属元素形成正八面体，八个 $[YZ_6]^{4-}$ 正八面体以共顶点连接的形式组成一个笼子，A 位占据该笼子的中心起到钙钛矿结构支撑作用，与 Z 位形成 12 配位。并且，Y 位碳族金属元素，原子序数大，对 X 光的吸收效率高，远远大于硒等元素。本申请实施例提供的 X 光钙钛矿活性材料，通过 AYZ_3 中碱金属离子或者有机铵离子与卤素、铅等碳族金属元素等的协同作用，显著提高了活性材料的 X 光吸收及转化效率，同时 AYZ_3 形成的以共顶点连接的晶体构型形成载流子通路，有利于载流子的迁移传输，使 X 光活性材料拥有高电荷载流子迁移率，长电荷载流子扩散长度，以及非常好的体相缺陷容忍度等特性，使其有更好的应用前景。

本申请实施例 X 光活性材料的 A 位离子主要起到提供格位占据和三维钙钛矿结构支撑的作用，同时也能影响钙钛矿材料的溶解度、稳定性等物理性质。在一些实施例中，A 包括 Cs^+ 或者 Cs^+ 和 Rb^+ ，A 位的这些碱金属离子可有效提高 X 光活性材料的热稳定性。在另一些实施例中，有机铵离子包括： $CH_3NH_3^+$ 、 $CH_2(NH_3)_2^+$ 中的至少一种；A 位的这些有机铵离子可提高 X 光活性材料的成膜性能。

在一些实施例中，Y 包括：铅、锡中的至少一种。本申请实施例 X 光活性材料中 Y 位包括铅、锡中的至少一种碳族金属元素，根据物质对 X 光吸收系数

的关系 Z^4/E^3 (Z 为原子序数, E 为 X 光能量) 可知, 在同样的 X 光能量段, 铅 ($Z=82$)、锡 ($Z=50$) 对 X 光的吸收远远大于硒 ($Z=34$), 因而这些碳族金属元素对 X 光的吸收效率高, 远远大于硒等元素, 可显著提高 X 光活性材料对 X 光的吸收效率; 另一方面, 这些碳族金属元素的 $6s$ 轨道与 Z 位的外层 p 轨道可成键耦合, 贡献于钙钛矿 X 光活性材料的能带结构中价带顶, 而碳族金属元素的 $6p$ 轨道, 贡献于钙钛矿能带结构中导带底。

在一些实施例中, 卤素包括: 氯、溴、碘中的至少一种。一方面, 这些 Z 位卤素均可与 Y 位形成正八面体结构, 八面体共顶点连接形成载流子通路, 使得所形成的钙钛矿 X 光活性材料拥有高电荷载流子迁移率、长电荷载流子扩散长度; 另一方面, 钙钛矿 X 光活性材料的能带结构中价带顶主要来源于碳族金属元素的 $6s$ 轨道与 Z 位的外层 p 轨道成键耦合贡献。

在一些实施例中, X 光活性材料的化学通式为: $APbZ^1_xZ^2_{3-x}$; 其中, Z^1 和 Z^2 分别选自不同的卤素, $0.5 \leq x \leq 1.5$ 。本申请实施例 X 光活性材料的 Z 位同时含有两种不同的卤素, 在钙钛矿晶格中同时引入两种卤素可更好地调节钙钛矿 X 光活性材料的光电性能, 使活性材料具有更好地 X 光吸收转化性质。并且, 通过两种卤素的协同作用, 可促进 X 光活性材料中钙钛矿晶型自组装, 提高活性材料的品质。本申请实施例优选 $0.5 \leq x \leq 1.5$, x 的该取值范围使两种不同的卤素有更好地协同作用, 实现对 X 活性材料带隙、载流子迁移率、 X 光灵敏度的平衡优化。另外, Y 位选自铅, 铅有更大的原子序数 (原子序数 $Z=82$), 对 X 光有更高的吸收效率; 同时拥有更高的电荷载流子迁移率、长电荷载流子扩散长度以及非常好的体相缺陷容忍度等特性。

在一些实施例中, X 光活性材料的化学通式为: $APbBr_xI_{3-x}$, $0.5 \leq x \leq 1.5$ 。本申请实施例在 X 光活性材料的晶格中引入溴元素, 可有效调控活性材料的光电性, 使活性材料具有更好地 X 光吸收转化性质, 而且引入适量的溴可进一步促进钙钛矿 X 光活性材料的自组装, 从而提高了活性材料的制备效率。通过溴和碘元素的协同作用提高活性材料对 X 光吸收转化效率, 同时有利于钙钛矿材料

的合成制备，从而提高钙钛矿材料的品质。

在一些优选实施例中，X 光活性材料的化学通式为： $\text{APbBr}_x\text{I}_{3-x}$ ，X 光活性材料中 $0.85 \leq x \leq 1.05$ ，溴和碘在该配比区间有更好地协同增效作用，可实现 X 光活性材料带隙、电荷载流子迁移率与 X 光灵敏度的平衡最佳化。

在一些具体实施例中，X 光活性材料的化学通式为： $\text{APbBr}_x\text{I}_{3-x}$ ，X 光活性材料中 $0.85 \leq x \leq 1.05$ ，A 包括 Cs^+ 、 Cs^+ 和 Rb^+ 、 CH_3NH_3^+ 、 $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2^+$ 中的至少一种。

本申请实施例 X 光活性材料可通过以下实施例方法制备。

本申请实施例第二方面提供一种 X 光活性材料的制备方法，包括以下步骤：

S10. 在惰性气氛下，将有机卤化铵或者卤化碱金属和卤化碳族金属与第一有机溶剂进行混合反应后，真空干燥并退火处理，得到钙钛矿型 X 光活性材料。

本申请实施例第二方面提供的 X 光活性材料的制备方法，为防止原料吸水潮解以及被氧化，在惰性气氛下，将有机卤化铵或者卤化碱金属和卤化碳族金属与第一有机溶剂进行混合处理，使各原料组分充分接触反应，进行自组装生成钙钛矿型 X 活性材料的初产物，然后通过干燥处理去除反应体系中溶剂成分，再进行退火处理，通过热扰动使 X 光活性材料进一步自组装，使钙钛矿晶型更加有序化，提高 X 光活性材料的纯度、结构完整，使其性能更稳定，从而得到钙钛矿型 X 光活性材料。本申请实施例 X 光活性材料的制备方法，对设备要求低，工艺简单高效，成本低，适用于工业化大规模生产和应用。

在一些实施例中，X 光活性材料中，有机铵离子或者碱金属离子的摩尔量、碳族金属离子的摩尔量与卤素的摩尔量之比为 1:1:3；该摩尔量之比有效确保了 X 光活性材料的钙钛矿晶型的稳定性。

在一些实施例中，真空干燥的温度为 20~40℃。本申请实施例有机卤化铵或者卤化碱金属和卤化碳族金属与第一有机溶剂进行混合反应后，各原料组分在混合过程中进行初步自组装，形成钙钛矿晶型，然后在温度为 20~40℃ 的室温条件下真空干燥，去除混合浆料中溶剂，得到干燥的初产物。若干燥温度过

高，材料容易分解。

在一些实施例中，退火处理的条件包括：以 5~10°C/h 的速率将温度从 20~40°C 升温至 110~130°C。本申请实施例将干燥后的钙钛矿型 X 光活性材料的初产物以 5~10°C/h 的速率将温度从 20~40°C 升温至 110~130°C 进行梯度退火处理，通过退火处理过程中的热扰动，使 X 光活性材料进一步自组装，使钙钛矿晶型更加有序化，提高 X 光活性材料的纯度、结构完整，使其性能更稳定，从而得到钙钛矿型 X 光活性材料。其中，若退火速率过慢或者退火温度过低，则对 X 光活性材料钙钛矿晶型、纯度等的优化效果不佳，不利于提高 X 光活性材料的稳定性；若退火升温速率过快或者温度过高，则材料容易分解。

在一些实施例中，有机卤化铵选自： $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2\text{I}$ 中的至少一种；这些有机卤化铵通过与卤化碳族金属自组装后可形成化学通式为 AYZ_3 的钙钛矿材料，其中，A 包括 CH_3NH_3^+ 、 $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2^+$ 中的至少一种，Y 包括碳族金属元素，Z 包括至少一种卤素，钙钛矿材料的 A 位引入的 CH_3NH_3^+ 、 $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2^+$ 等有机铵盐可有效提高钙钛矿材料的成膜性能。

在一些实施例中，卤化碱金属选自： CsCl 、 CsBr 、 CsI 、 RbCl 、 RbBr 、 RbI 中的至少一种；这些卤化碱金属通过与卤化碳族金属自组装后可形成化学通式为 AYZ_3 的钙钛矿材料，其中，A 包括 Cs^+ 、 Rb^+ 中的至少一种，Y 包括碳族金属元素，Z 包括至少一种卤素，钙钛矿材料的 A 位引入的 Cs^+ 或者 Cs^+ 和 Rb^+ 等碱金属离子可有效提高钙钛矿材料的热稳定性。

在一些实施例中，卤化碳族金属选自：氯化铅、溴化铅、碘化铅、氯化锡、溴化锡、碘化锡中的至少一种；这些卤化碳族金属可与有机卤化铵或者卤化碱金属自组装，将铅、锡等碳族金属引入到 X 光活性材料的钙钛矿晶格中，铅（ $Z=82$ ）、锡（ $Z=50$ ）等碳族金属对 X 光的吸收远远大于硒（ $Z=34$ ），可显著提高 X 光活性材料对 X 光的吸收效率；另一方面，这些碳族金属元素的 6s 轨道与 Z 位的外层 p 轨道可成键耦合，贡献于钙钛矿 X 光活性材料的能带结构

中价带顶，而碳族金属元素的 6p 轨道，贡献于钙钛矿能带结构中导带底。

在一些实施例中，第一有机溶剂选自：氯苯、甲苯、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种，这些有机溶剂使有机卤化铵、卤化碱金属、卤化碳族金属均匀稳定地分散在溶剂中，有利于各原料组分相互接触反应。

本申请实施例第三方面提供一种钙钛矿 X 光活性层的制备方法，包括以下步骤：

S20. 在惰性气氛下，将 X 光活性材料、导电高分子粘合剂与第二有机溶剂混合，得到混合浆料；

S30. 将混合浆料沉积在衬底上，真空干燥后进行退火处理，在衬底上形成钙钛矿 X 光活性层。

本申请实施例第三方面提供的钙钛矿 X 光活性层的制备方法，为防止原料吸水潮解以及被氧化，在惰性气氛下，将 X 光活性材料、导电高分子粘合剂与第二有机溶剂混合均匀，然后将混合浆料沉积在衬底上，通过真空干燥去除浆料中多余溶剂，再进行退火处理，使浆料固化成型的同时使 X 光活性材料进一步自组装，提高活性层中 X 活性材料钙钛矿晶型的有序性，结构完整性，纯度，性能稳定性等特性。本申请实施例钙钛矿 X 光活性层的制备方法，工艺简单，对设备要求低，混合浆料在衬底上沉积可以大面积快速制备不同厚度的钙钛矿 X 光活性层，制备灵活高效，且制备的钙钛矿 X 光活性层与衬底结合稳定性好，对 X 光吸收转化效率高，光电性能优越，适应范围广。

在一些实施例中，上述步骤 S20 中，混合浆料中，X 光活性材料、导电高分子粘合剂和第二有机溶剂的质量比为 (90~110) : 1 : (10~20)，混合浆料中各原料组分的该质量配比，既确保了混合浆料的粘稠度，有利于混合浆料在衬底表面沉积成型，与衬底结合稳定性好；又确保了制备的钙钛矿 X 光活性层对 X 光的吸收转化效率，以及电荷载流子迁移效率。其中，导电高分子粘合剂既起到调整浆料粘度的作用，同时能起到空穴传输路径的作用，协同提高钙钛矿活性层的电荷传输效率。若 X 光活性材料含量过低，则降低了钙钛矿 X 光活性层

对 X 光的吸收转化效率。若导电高分子粘合剂含量过低，则混合浆料粘稠度太低，流动性太大，不利于混合浆料在衬底表面沉积稳定；若导电高分子粘合剂含量过高，则混合浆料粘稠度太高，则不利于浆料均匀的沉积在衬底表面，且不利于保持活性层高的载流子迁移效率。若第二有机溶剂含量过低或过高，同样会影响混合浆料的粘稠度，不利于浆料沉积成型。在一些具体实施例中，混合浆料中，X 光活性材料、导电高分子粘合剂和第二有机溶剂的质量比为 100:1:20。

在一些实施例中，将 X 光活性材料、导电高分子粘合剂与第二有机溶剂混合的步骤包括：将 X 光活性材料的原料组分与导电高分子粘合剂和第二有机溶剂进行混合。本申请实施例可直接将 X 光活性材料的原料组分与导电高分子粘合剂和第二有机溶剂进行混合处理，在钙钛矿 X 光活性层固化成型的过程中原位生成 X 光活性材料，提高活性材料与粘合剂、沉积等的结合稳定性，使形成的钙钛矿 X 光活性层性能更好。

在一些实施例中，X 光活性材料的原料组分包括：有机卤化铵或者卤化碱金属和卤化碳族金属，这些 X 光活性材料的原料在第二有机溶剂条件下可进行自组装形成钙钛矿晶型的 X 活性材料。

在一些实施例中，导电高分子粘合剂选自：聚噻吩（P3HT）、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]（PTAA）中的至少一种；这些导电高分子粘合剂具有优秀的空穴迁移率，与钙钛矿型 X 光活性材料能级匹配效果好，利于激子拆分，且与钙钛矿 X 光活性材料粘合性强，可提高钙钛矿 X 光活性层与衬底的结合稳定性。

在一些实施例中，第二有机溶剂选自：氯苯、甲苯、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种，这些有机溶剂对有机卤化铵、卤化碱金属、卤化碳族金属等 X 光活性材料原料组分，以及 X 光活性材料、导电高分子粘合剂等材料有较好的分散作用，使各组分均匀稳定地分散在溶剂中，有利于各组分相互接触反应。

在一些实施例中，上述步骤 S30 中，将混合浆料沉积在衬底上的方式可以

是刮涂、涂布等方式，衬底可以是带有铟锡氧化物 ITO 的玻璃。在一些实施例中，衬底的尺寸可以是(1-3 英寸)×(1-3 英寸)，本申请实施例混合浆料通过刮涂等形式沉积在衬底上，可以在较大面积的衬底上得到更多的均匀成膜区域，实现大面积快速制备不同厚度的钙钛矿 X 光活性层，制备灵活高效。

在一些实施例中，真空干燥的温度为 20~40℃。本申请实施例将 X 光活性材料、导电高分子粘合剂与第二有机溶剂的混合浆料沉积在衬底后，通过真空干燥除去混合浆料中溶剂，使材料固化成型。若干燥温度过高，则容易导致沉积的混合浆料层出现裂缝，破坏钙钛矿 X 光活性层的稳定性。

在一些实施例中，退火处理的条件包括：以 5~10℃/h 的速率将温度从 20~40℃ 升温至 110~130℃。本申请实施例对干燥后的沉积层进行退火处理，既能够进一步去除沉积层中溶剂成分，又能够通过热扰动使钙钛矿 X 光活性材料进一步自组装，提高钙钛矿晶型的有序性，结构完整性，纯度，性能稳定性等特性，从而提高钙钛矿 X 光活性层的光电性能。若退火速率过慢或者退火温度过低，则对钙钛矿 X 光活性层中钙钛矿晶型、纯度等的优化效果不佳，不利于提高钙钛矿 X 光活性层的光电性及稳定性；若退火升温速率过快或者温度过高，则容易导致钙钛矿 X 光活性层出现裂缝，破坏了钙钛矿 X 光活性层的稳定性。

在一些实施例中，钙钛矿 X 光活性层的厚度 100-1000μm。本申请实施例钙钛矿 X 光活性层的制备方法，可以大面积快速制备不同厚度的钙钛矿 X 光活性层，制备灵活高效，使钙钛矿 X 光活性层适应于不同体系的器件中，提高其应用灵活性。

在一些实施例中，按 200μL/(1 英寸 × 3 英寸)，将混合浆料沉积在衬底上，在此条件下沉积浆料，可获得合适的成膜厚度和良好的成膜均匀度，且混合浆料与 ITO 等衬底接触性能更好。

本申请实施例第四方面提供一种 X 光探测器，X 光探测器包括上述的 X 光活性材料，或者上述方法制备的钙钛矿 X 光活性层。

本申请实施例第四方面提供的 X 光探测器，由于包含有上述 X 光活性材料

或者钙钛矿 X 光活性层，X 光探测器接受 X 光辐射时，钙钛矿 X 光活性层中 X 光活性材料首先吸收光子产生电子和空穴对，然后这些电子和空穴对在外电场的作用下转换为自由载流子向电极迁移，最后被各自的电极收集。本申请实施例 X 光探测器能够直接将 X 光吸收转化成电荷载流子，X 光吸收转化效率高，对高能 X 光探测同样具有较高的效率，且光电稳定性好。

为使本申请上述实施细节和操作能清楚地被本领域技术人员理解，以及本申请实施例 X 活性材料及其制备方法、钙钛矿 X 光活性层的制备方法、X 光探测器的进步性能显著的体现，以下通过多个实施例来举例说明上述技术方案。

实施例 1

一种钙钛矿基 X 光探测器，其制备包括步骤：

1、在氩气（或者氮气）惰性气氛下，将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 按照 1:1 的质量比例进行混合后，加入 P3HT 作为导电高分子粘合剂，加入氯苯和 NMP 溶剂，其中， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 的总质量与 P3HT 和溶剂的质量比为 100:1:20，然后充分搅拌形成高粘度的黑色钙钛矿染料；

2、采用刮涂的技术，通过调节刮刀与基底的缝隙宽度以及刮涂速率，将钙钛矿染料涂覆在 ITO 基底上；所获得的染料层在室温下真空干燥去除溶剂后，以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率从室温升温至 120°C 对钙钛矿层进行梯度退火处理，获得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的钙钛矿 X 光活性层，厚度为 $500\ \mu\text{m}$ ；

3、在真空度为 10^{-6}mbar ，蒸镀速率为 $0.3\ \text{\AA}/\text{s}$ ，蒸镀时间为 1500s 的条件下，在钙钛矿 X 光活性层表面真空蒸镀 Au，形成 Au 金属背电极，得到 ITO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au 结构的钙钛矿基 X 光探测器。

实施例 2

一种钙钛矿基 X 光探测器，其制备包括步骤：

1、在氩气（或者氮气）惰性气氛下，将 $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2\text{I}$ 和 PbI_2 按照 1:1 的质量比例进行混合后，加入 P3HT 作为导电高分子粘合剂，加入氯苯和 NMP 溶剂，

其中, $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2\text{I}$ 和 PbI_2 的总质量与 P3HT 和溶剂的质量比为 100:1:20, 然后充分搅拌形成高粘度的黑色钙钛矿染料;

2、采用刮涂的技术, 通过调节刮刀与基底的缝隙宽度以及刮涂速率, 将钙钛矿染料涂覆在 ITO 基底上; 所获得的染料层在室温下真空干燥去除溶剂后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率从室温升温至 120°C 对钙钛矿层进行梯度退火处理, 获得 $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2\text{PbI}_3$ 的钙钛矿 X 光活性层, 厚度为 $500\ \mu\text{m}$;

3、在真空度为 10^{-6}mbar , 蒸镀速率为 $0.3\ \text{\AA}/\text{s}$, 蒸镀时间为 1500s 的条件下, 在钙钛矿 X 光活性层表面真空蒸镀 Au, 形成 Au 金属背电极, 得到 ITO/ $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2\text{PbI}_3$ /Au 结构的钙钛矿基 X 光探测器。

实施例 3

一种钙钛矿基 X 光探测器, 其制备包括步骤:

1、在氩气 (或者氮气) 惰性气氛下, 将 CsI 和 PbI_2 按照 1:1 的质量比例进行混合后, 加入 P3HT 作为导电高分子粘合剂, 加入氯苯和 NMP 溶剂, 其中, CsI 和 PbI_2 的总质量与 P3HT 和溶剂的质量比为 100:1:20, 然后充分搅拌形成高粘度的橙红色钙钛矿染料;

2、采用刮涂的技术, 通过调节刮刀与基底的缝隙宽度以及刮涂速率, 将钙钛矿染料涂覆在 ITO 基底上; 所获得的染料层在室温下真空干燥去除溶剂后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率从室温升温至 120°C 对钙钛矿层进行梯度退火处理, 获得 CsPbI_3 的钙钛矿 X 光活性层, 厚度为 $500\ \mu\text{m}$;

3、在真空度为 10^{-6}mbar , 蒸镀速率为 $0.3\ \text{\AA}/\text{s}$, 蒸镀时间为 1500s 的条件下, 在钙钛矿 X 光活性层表面真空蒸镀 Au, 形成 Au 金属背电极, 得到 ITO/ CsPbI_3 /Au 结构的钙钛矿基 X 光探测器。

实施例 4

一种钙钛矿基 X 光探测器, 其制备包括步骤:

1、在氩气 (或者氮气) 惰性气氛下, 将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和 PbI_2 按照 1:1 的质量比例进行混合后, 加入 P3HT 作为导电高分子粘合剂, 加入氯苯和 NMP 溶剂,

其中, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 和 PbI_2 的总质量与 P3HT 和溶剂的质量比为 100:1:20, 然后充分搅拌形成高粘度的棕黑色钙钛矿染料;

2、采用刮涂的技术, 通过调节刮刀与基底的缝隙宽度以及刮涂速率, 将钙钛矿染料涂覆在 ITO 基底上; 所获得的染料层在室温下真空干燥去除溶剂后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率从室温升温至 120°C 对钙钛矿层进行梯度退火处理, 获得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ 的钙钛矿 X 光活性层, 厚度为 $500\ \mu\text{m}$;

3、在真空度为 10^{-6}mbar , 蒸镀速率为 $0.3\ \text{\AA}/\text{s}$, 蒸镀时间为 1500s 的条件下, 在钙钛矿 X 光活性层表面真空蒸镀 Au, 形成 Au 金属背电极, 得到 ITO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ /Au 结构的钙钛矿基 X 光探测器。

实施例 5

一种钙钛矿基 X 光探测器, 其制备包括步骤:

1、在氩气 (或者氮气) 惰性气氛下, 将 CsBr 和 PbBr_2 按照 1:1 的质量比例进行混合后, 加入 P3HT 作为导电高分子粘合剂, 加入氯苯和 NMP 溶剂, 其中, CsBr 和 PbBr_2 的总质量与 P3HT 和溶剂的质量比为 100:1:20, 然后充分搅拌形成高粘度的橙红色钙钛矿染料;

2、采用刮涂的技术, 通过调节刮刀与基底的缝隙宽度以及刮涂速率, 将钙钛矿染料涂覆在 ITO 基底上; 所获得的染料层在室温下真空干燥去除溶剂后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率从室温升温至 120°C 对钙钛矿层进行梯度退火处理, 获得 CsPbBr_3 的钙钛矿 X 光活性层, 厚度为 $500\ \mu\text{m}$;

3、在真空度为 10^{-6}mbar , 蒸镀速率为 $0.3\ \text{\AA}/\text{s}$, 蒸镀时间为 1500s 的条件下, 在钙钛矿 X 光活性层表面真空蒸镀 Au, 形成 Au 金属背电极, 得到 ITO/ CsPbBr_3 /Au 结构的钙钛矿基 X 光探测器。

对比例 1

以 Canada Analogic 公司的无定型硒基 X 光探测器作为对比例 1。

进一步的, 为了验证本申请实施例的进步性, 对实施例 1~5 和对比例 1 分

别提供的钙钛矿基 X 光探测器，进行光电流测试，即 I-t 测试，获得不同时间下的 X 光响应电量，从而获得材料的 X 光灵敏度（S，Sensitivity），实施例 1 和对比例 1 的测试图如附图 3 所示，其中，●为实施例 1，▲为对比例 1，横坐标为时间，纵坐标为电流；然后，进行 I-V 测试，获得不同偏压下的 X 光响应电量，根据经典的 Hecht 方程拟合，获得材料的迁移率寿命乘积值(μt , μt product)，实施例 1 的测试图如附图 4 所示，其中，holes measured 孔测量，electrons measured 电子测量，fitted line 拟合线，横坐标为电压，纵坐标为电流，测试结果如下表 1 所示：

表 1

测试项目 测试对象	Sensitivity ($\mu\text{C Gy}_{\text{air}}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	μt product ($\times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{V}^{-1}$)
实施例1	3500	48
实施例2	4100	139
实施例3	2700	38
实施例4	7300	170
实施例5	1200	21
对比例1	20	1.9

由上述测试结果可知，相对于对比例 1 无定型硒基 X 光探测器，本申请实施例 1~5 由钙钛矿 X 光活性层制备的钙钛矿基 X 光探测器中分别包含有 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2\text{PbI}_3$ 、 CsPbI_3 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ 、 CsPbBr_3 等 X 光活性材料，使 X 光探测器表现出更高的 X 光灵敏度，以及更高的迁移率寿命乘积值，更低的偏压需求。说明本申请实施例 X 光钙钛矿活性材料，通过碱金属离子或者有机铵离子与卤素、铅等碳族金属元素等的协同作用，显著提高了活性材料的 X 光吸收及转化效率，同时提高了其载流子迁移效率以及材料的稳定性，使其有更好的应用前景。

以上所述仅为本申请的较佳实施例而已，并不用以限制本申请，凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种 X 光活性材料，其特征在于，所述 X 光活性材料为卤化物钙钛矿材料，其化学通式为： AYZ_3 ；其中，A 包括碱金属离子或者有机铵离子，Y 包括碳族金属元素，Z 包括至少一种卤素。

2. 如权利要求 1 所述的 X 光活性材料，其特征在于，所述 A 包括 Cs^+ 或者 Rb^+ ；

和/或，所述有机铵离子包括： $CH_3NH_3^+$ 、 $CH_2(NH_3)_2^+$ 中的至少一种；

和/或，所述 Y 包括：铅、锡中的至少一种；

和/或，所述卤素包括：氯、溴、碘中的至少一种。

3. 如权利要求 2 所述的 X 光活性材料，其特征在于，所述 X 光活性材料的化学通式为： $APbZ^1_xZ^2_{3-x}$ ；其中， Z^1 和 Z^2 分别选自不同的卤素， $0.5 \leq x \leq 1.5$ 。

4. 如权利要求 3 所述的 X 光活性材料，其特征在于，所述 X 光活性材料的化学通式为： $APbBr_xI_{3-x}$ ；

和/或，所述 X 光活性材料中 $0.85 \leq x \leq 1.05$ 。

5. 一种 X 光活性材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

在惰性气氛下，将有机卤化铵或者卤化碱金属和卤化碳族金属与第一有机溶剂进行混合反应后，真空干燥并退火处理，得到钙钛矿型 X 光活性材料。

6. 如权利要求 5 所述的 X 光活性材料的制备方法，其特征在于，所述 X 光活性材料中，有机铵离子或者碱金属离子的摩尔量、碳族金属离子的摩尔量与卤素的摩尔量之比为 1:1:3；

和/或，所述真空干燥的温度为 20~40℃；

和/或，所述退火处理的条件包括：以 5~10℃/h 的速率将温度从 20~40℃升温至 110~130℃；

和/或，所述有机卤化铵选自： CH_3NH_3Cl 、 CH_3NH_3Br 、 CH_3NH_3I 、 $CH_2(NH_3)_2Cl$ 、 $CH_2(NH_3)_2Br$ 、 $CH_2(NH_3)_2I$ 中的至少一种；

和/或，所述卤化碱金属选自： $CsCl$ 、 $CsBr$ 、 CsI 、 $RbCl$ 、 $RbBr$ 、 RbI 中的至少一种；

和/或，所述卤化碳族金属选自：氯化铅、溴化铅、碘化铅、氯化锡、溴化锡、碘化锡中的至少一种；

和/或，所述第一有机溶剂选自：氯苯、甲苯、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种。

7. 一种钙钛矿 X 光活性层的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

在惰性气氛下，将 X 光活性材料、导电高分子粘合剂与第二有机溶剂混合，得到混合浆料；

将所述混合浆料沉积在衬底上，真空干燥后进行退火处理，在所述衬底上形成钙钛矿 X 光活性层。

8. 如权利要求 7 所述的钙钛矿 X 光活性层的制备方法，其特征在于，所述混合浆料中，所述 X 光活性材料、所述导电高分子粘合剂和所述第二有机溶剂的质量比为 (90~110)：1：(10~20)；

和/或，所述将 X 光活性材料、导电高分子粘合剂与第二有机溶剂混合的步骤包括：将所述 X 光活性材料的原料组分与所述导电高分子粘合剂和所述第二有机溶剂进行混合；

和/或，所述导电高分子粘合剂选自：聚噻吩、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]中的至少一种；

和/或，所述第二有机溶剂选自：氯苯、甲苯、N-甲基吡咯烷酮中的至少一种。

9. 如权利要求 8 所述的钙钛矿 X 光活性层的制备方法，其特征在于，所述真空干燥的温度为 20~40℃；

和/或，所述退火处理的条件包括：以 5~10℃/h 的速率将温度从 20~40℃升温至 110~130℃；

和/或，所述钙钛矿 X 光活性层的厚度 100-1000μm；

和/或，所述 X 光活性材料的原料组分包括：有机卤化铵或者卤化碱金属和卤化碳族金属。

10. 一种 X 光探测器，其特征在于，所述 X 光探测器包括如权利要求 1~4 任一项所述的 X 光活性材料，或者如权利要求 5~6 任一项所述方法制备的 X 光活性材料，或者如权利要求 7~9 任一项所述方法制备的钙钛矿 X 光活性层。

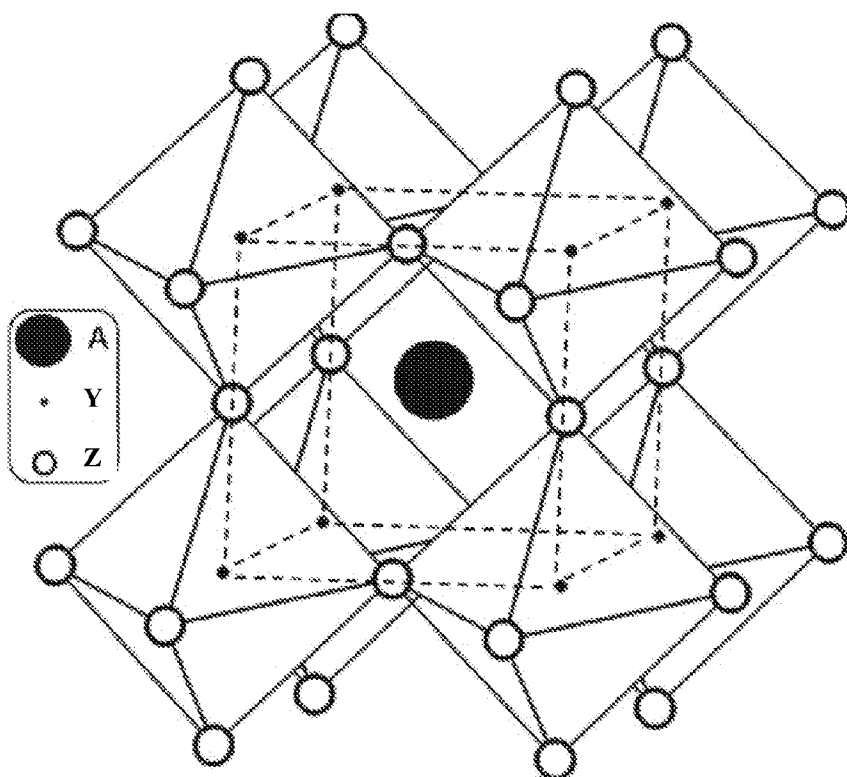


图 1

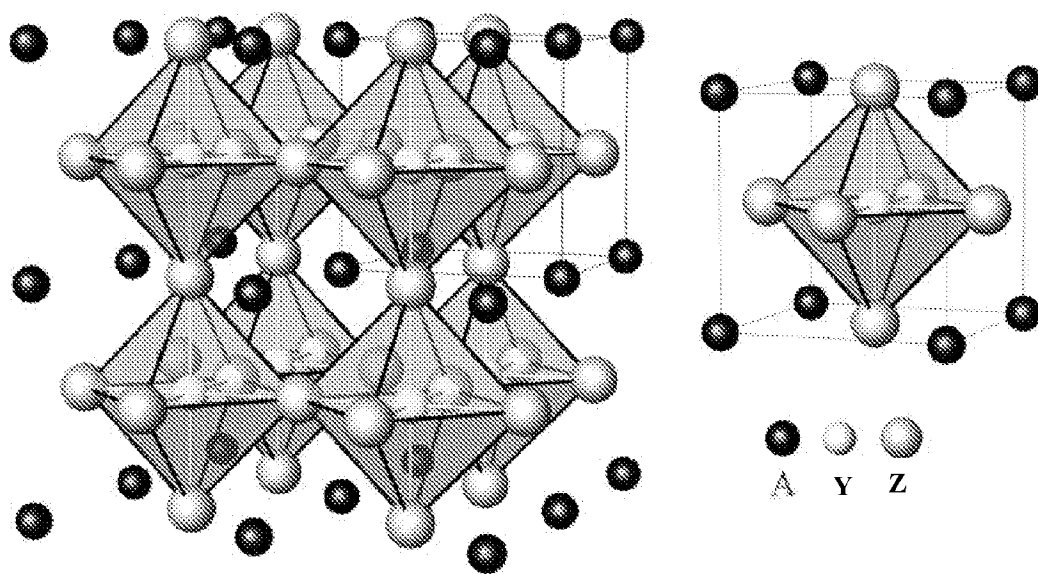


图 2

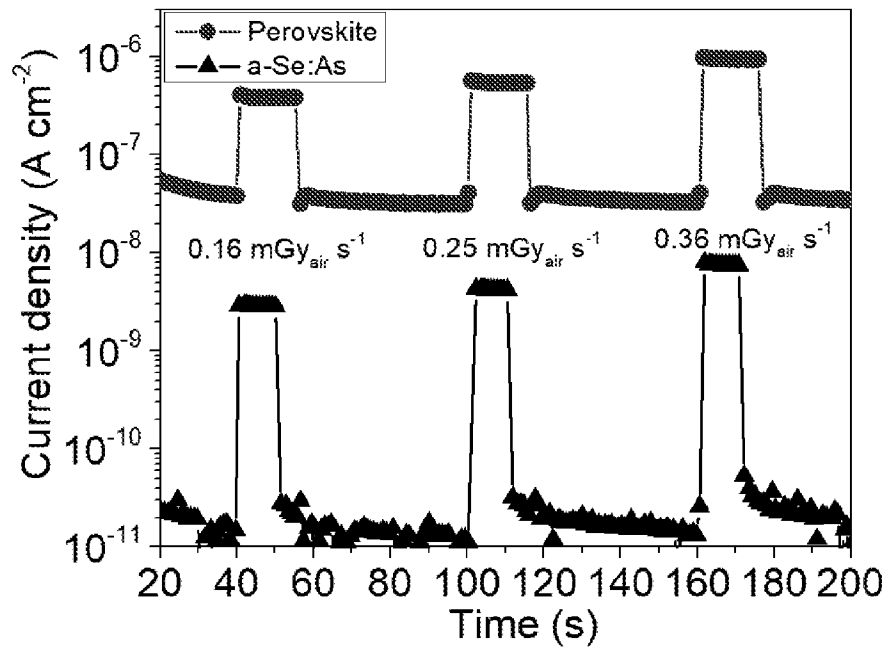


图 3

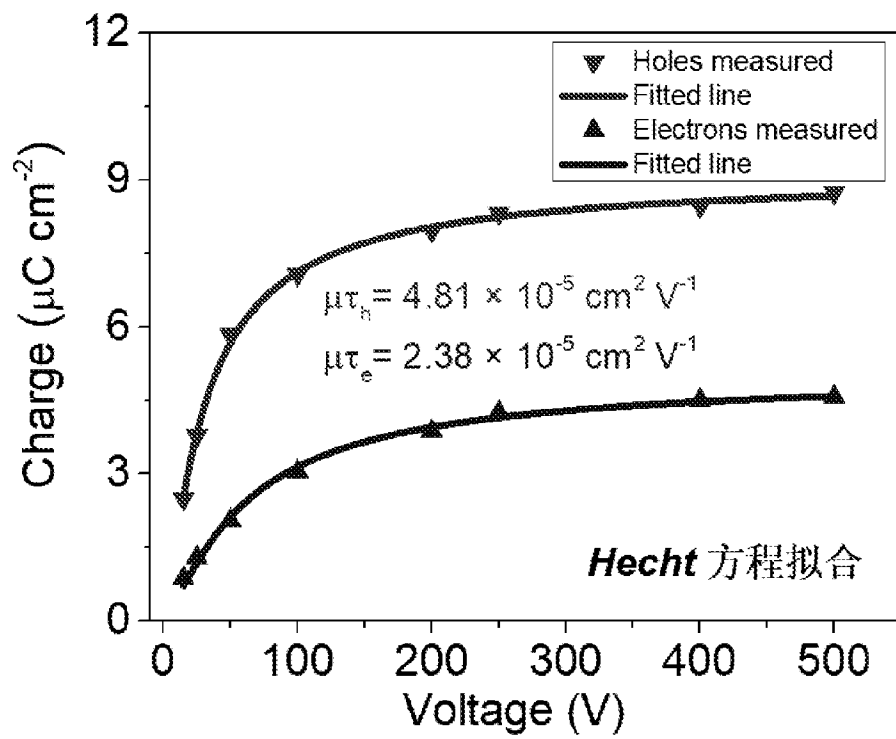


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/137705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/42(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT; ENTXT; DWPI; CNKI: 钙钛矿, x射线, x光, 探测器, 检测器, 卤, 铵, 胺, 铅, 锡, 碱金属, 导电, 聚合物, 高分子, 有机, perovskite, x, ray, detector, halide, halogen+, amine, ammon+, Pb, Sn, plumbum, stannum, tin, alkali+ metal, conductive, polymer, macromolecule, organic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2016251303 A1 (CORNELL UNIVERSITY) 01 September 2016 (2016-09-01) description, paragraphs 0044-0061	1-6, 10
X	CN 111463350 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 28 July 2020 (2020-07-28) description, paragraphs 0009-0047	7-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2022

Date of mailing of the international search report

21 April 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/137705

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
US	2016251303	A1	01 September 2016	US	9895714 B2	20 February 2018
CN	111463350	A	28 July 2020	None		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/137705

A. 主题的分类

H01L 51/42 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNTXT; ENTXT; DWPI; CNKI: 钙钛矿, x射线, x光, 探测器, 检测器, 卤, 铵, 胺, 铅, 锡, 碱金属, 导电, 聚合物, 高分子, 有机, perovskite, x, ray, detector, halide, halogen+, amine, ammon+, Pb, Sn, plumbum, stannum, tin, alkali+ metal, conductive, polymer, macromolecule, organic

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	US 2016251303 A1 (UNIV CORNELL) 2016年9月1日 (2016 - 09 - 01) 说明书第0044-0061段	1-6, 10
X	CN 111463350 A (浙江大学) 2020年7月28日 (2020 - 07 - 28) 说明书第0009-0047段	7-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年4月14日

国际检索报告邮寄日期

2022年4月21日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10) 62019451

授权官员

刘颖洁

电话号码 86-010-62089869

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/137705

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
US	2016251303	A1	2016年9月1日	US 9895714 B2	2018年2月20日
CN	111463350	A	2020年7月28日	无	