



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107077902 B

(45)授权公告日 2019.01.18

(21)申请号 201580060243.7

S.F. 泰德

(22)申请日 2015.10.21

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107077902 A

代理人 侯宇

(43)申请公布日 2017.08.18

(51)Int.Cl.
G21K 4/00(2006.01)

(30)优先权数据
102014225543.0 2014.12.11 DE

(56)对比文件
CN 102159498 A, 2011.08.17, 说明书第17、
19-22、34、94、126-136段。

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.05.05

CN 1715364 A, 2006.01.04, 全文。
CN 103826540 A, 2014.05.28, 全文。
CN 102326097 A, 2012.01.18, 全文。

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/074382 2015.10.21

US 5512753 A, 1996.04.30, 全文。
US 2006054863 A1, 2006.03.16, 全文。
US 2004129922 A1, 2004.07.08, 全文。

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/091442 DE 2016.06.16

审查员 韩杰

(73)专利权人 西门子保健有限责任公司
地址 德国埃朗根

(72)发明人 R. 费希尔 A. 卡尼茨 O. 施密特

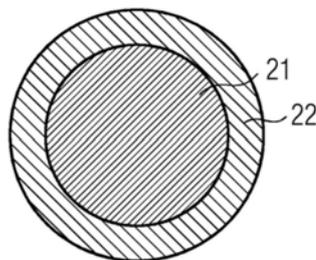
权利要求书2页 说明书19页 附图9页

(54)发明名称

具有由半导体材料制成的涂层的钙钛矿颗粒

(57)摘要

本发明涉及包含 ABX_3 和/或 AB_2X_4 型钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒,其制备方法,以及该经涂覆的颗粒在层和探测器如X射线探测器、伽马射线探测器或UV探测器、或太阳能电池中的用途,其中A表示元素周期表的第4周期起的至少一种一价、二价或三价元素及其混合物;B表示一价阳离子,其体积参数对于相应的元素A足以形成钙钛矿晶格;以及X选自卤素和拟卤素的阴离子。



1. 包含 ABX_3 和/或 AB_2X_4 型钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒,其中A表示元素周期表的第4周期起的至少一种一价、二价或三价元素和/或它们的混合物;B表示一价阳离子,其体积参数对于相应的元素A足以形成钙钛矿晶格;以及X选自卤素和拟卤素的阴离子,其中包含钙钛矿晶体的核涂覆有至少一种半导体材料。

2. 根据权利要求1所述的经涂覆的颗粒,其中,A表示Sn、Ba、Pb、Bi。

3. 根据权利要求1所述的经涂覆的颗粒,其中,B表示一价的、含氨基基团的、带正电的碳化合物。

4. 根据权利要求1所述的经涂覆的颗粒,其中,B表示脒鎓离子、胍鎓离子、异硫脒鎓离子、甲脒鎓离子。

5. 根据权利要求1所述的经涂覆的颗粒,其中,B表示伯、仲、叔和季有机铵离子。

6. 根据权利要求1所述的经涂覆的颗粒,其中,B具有1至10个碳原子。

7. 根据权利要求1所述的经涂覆的颗粒,其中,X选自Cl、Br和I及其混合物。

8. 根据权利要求1所述的经涂覆的颗粒,其中所述核具有0.01至200 μm 的直径和/或其中具有所述至少一种半导体材料的涂层具有1至1500nm的厚度。

9. 根据权利要求8所述的经涂覆的颗粒,其中所述核具有0.1至100 μm 的直径。

10. 根据权利要求8所述的经涂覆的颗粒,其中所述核具有1至10 μm 的直径。

11. 根据权利要求8所述的经涂覆的颗粒,其中具有所述至少一种半导体材料的涂层具有10至100nm的厚度。

12. 根据权利要求8所述的经涂覆的颗粒,其中具有所述至少一种半导体材料的涂层具有20至50nm的厚度。

13. 根据权利要求1至12之一所述的经涂覆的颗粒,其中所述核进一步包含至少一种闪烁体。

14. 根据权利要求13所述的经涂覆的颗粒,其中所述至少一种闪烁体在所述核中被钙钛矿晶体包覆。

15. 根据权利要求1至12之一所述的经涂覆的颗粒,其中所述半导体材料包含至少一种电子传导材料和/或空穴传导材料。

16. 制备包含 ABX_3 和/或 AB_2X_4 型钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒的方法,其中A表示元素周期表的第4周期起的至少一种一价、二价或三价元素和/或它们的混合物;B表示一价阳离子,其体积参数对于相应的元素A足以形成钙钛矿晶格;以及X选自卤素和拟卤素的阴离子,其中用至少一种半导体材料涂覆包含钙钛矿晶体的核,其中借助于至少一种第一溶剂将所述至少一种半导体材料引入溶液,向该溶液添加所述包含钙钛矿晶体的核,随后通过添加另外的物质使经涂覆的颗粒沉淀以及接下来除去所述第一溶剂和所述另外的物质。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中A表示Sn、Ba、Pb、Bi。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中B表示一价的、含氨基基团的、带正电的碳化合物。

19. 根据权利要求16所述的方法,其中B表示脒鎓离子、胍鎓离子、异硫脒鎓离子、甲脒鎓离子。

20. 根据权利要求16所述的方法,其中B表示伯、仲、叔和季有机铵离子。

21. 根据权利要求16所述的方法,其中B具有1至10个碳原子。

22. 根据权利要求16所述的方法,其中X选自Cl、Br和I及其混合物。
23. 根据权利要求16所述的方法,其中所述包含钙钛矿晶体的核在所述第一溶剂中是不溶的。
24. 根据权利要求16所述的方法,其中在使所述溶液暴露于超声波的过程中向所述溶液添加所述包含钙钛矿晶体的核。
25. 根据权利要求16至24之一所述的方法,其中在除去所述第一溶剂和所述另外的物质后将经涂覆的颗粒磨成粉末。
26. 探测器,其包含根据权利要求1至15之一所述的经涂覆的颗粒。
27. 根据权利要求26所述的探测器,所述探测器为X射线探测器、伽马射线探测器或UV探测器。
28. 太阳能电池,其包含根据权利要求1至15之一所述的经涂覆的颗粒。
29. 制造探测器或者太阳能电池的方法,其包括:
- 提供包含根据权利要求1至15之一所述的经涂覆的颗粒的粉末;
 - 将所述粉末施加在具有第一电触头和至少一个第一中间层的基底上;
 - 施加压力和温度以压实所述粉末;
 - 施加至少一个第二中间层;以及
 - 施加第二电触头。
30. 根据权利要求29所述的方法,其中所述探测器为X射线探测器、伽马射线探测器或UV探测器。
31. 根据权利要求29所述的方法,其中在步骤c)中在施加压力以压实所述粉末之前加热所述基底。
32. 根据权利要求29至31之一所述的方法,其中通过使用冲头或辊或以等静压的方式进行压力的施加。
33. 层,其包含根据权利要求1至15之一所述的经涂覆的颗粒。
34. 根据权利要求33所述的层,其中所述层是用于探测X射线、伽马射线或UV射线的层或用于太阳能电池的层。
35. 制造包含根据权利要求1至15之一所述经涂覆的颗粒的层的方法,其包括:
- 提供包含根据权利要求1至15之一所述的经涂覆的颗粒的粉末;
 - 将所述粉末施加至基底;和
 - 施加压力和温度以压实所述粉末。

具有由半导体材料制成的涂层的钙钛矿颗粒

[0001] 本发明涉及包含 ABX_3 和/或 AB_2X_4 型钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒,其制备方法,以及该经涂覆的颗粒在X射线探测器、伽马射线探测器、UV探测器或太阳能电池中的用途,其中A表示元素周期表的第4周期起的至少一种一价、二价或三价元素和/或它们的混合物;B表示一价阳离子,其体积参数对于相应的元素A足以形成钙钛矿晶格;以及X选自卤素和拟卤素的阴离子。

[0002] 本发明针对用于数码X射线探测器的新型制备方法,正如特别地在医学诊断中应用的那些。这种探测器的大小通常在 $20 \times 20 \text{cm}^2$ 和 $43 \times 43 \text{cm}^2$ 之间。如今的现有技术提供了基于非晶硅(间接转换)和非晶硒(直接转换)的探测器。直接转换(左)和间接转换(右)的原理示于图1中。对于直接转换I,X射线量子1激发粒子2,其中产生电子/空穴对2a,2b,其然后迁移至电极4(阳极或阴极,例如像素电极)并在那里被探测到。对于间接转换II,X射线量子1激发粒子2,该粒子继而发射具有较低能量的的射线2'(例如可见光、UV或IR射线),该射线借助于光电探测器3(例如光电二极管)来探测。

[0003] 间接的X射线转换涉及闪烁体层(例如具有不同掺杂物质如铯、铊、铊等的 Gd_2O_2S 或 CsI ;层厚度通常为 $0.1-1 \text{mm}$)和光电探测器(优选地光电二极管)的组合。通过X射线转换造成的闪烁体层的发射波长与光电探测器的光谱灵敏度重叠。

[0004] 在直接的X射线转换的情况下,X射线继而例如直接地转换成电子/空穴对并且这些电子/空穴对被电子化地读取(例如非晶硒)。在硒中的直接的X射线转换通常以最高达 1mm 厚的层进行,所述层在千伏的范围内在相反的方向上被偏置。虽然间接转换的探测器特别地因其方便且成本有利的可制造性而占了上风,但直接转换器具有显著更好的分辨率。

[0005] 上述基于无机半导体的X射线探测器的备选是杂化的有机探测器,其迄今通常通过从液相施加(或称为涂覆)来制造。这特别地容许在最高达 $43 \times 43 \text{cm}^2$ 或更大的大面积上的简便的加工。探测器的制造通常包括将无机吸收材料例如量子点或典型的闪烁体材料引入有机基质中。可从液相容易地将无机半导体涂覆在大的面积上并且可通过直接掺混无机闪烁体颗粒使光学串扰显著地最小化。

[0006] 相对于无机半导体,有机半导体具有较低的导电性。当例如对于X射线吸收需要非常厚的层以实现足够的灵敏度时,这种有限的导电性是成问题的。一方面,光电二极管的效率由此降低,因为载流子的提取受到阻碍;另一方面,光电二极管的速率下降,这限制了用于医疗器械的应用,例如对于其中仅用具有低穿透深度的软X射线来工作的乳腺X光检查的领域。

[0007] 有机半导体主要从液相来涂覆或在真空中被蒸镀(或称为气相沉积)。迄今已知的用于掺混无机吸收材料的所有方法均利用从液相的处理:

[0008] US 6483099 B1描述了具有在OPD(有机光电二极管)上的闪烁体层的X射线探测的可能性。其它的实施方式是通过在OPD中掺混(或称为混合,掺入)闪烁体、闪烁体作为基底或作为电极的一部分来实现的X射线探测。但未给出(提及),如何能将闪烁体均匀地引入厚的OPD层中或如何能制造例如 $100 \mu\text{m}$ 厚的杂化(或称为混杂)的二极管。

[0009] DE 101 37 012 A1公开了具有嵌入的闪烁体颗粒的光敏性的和聚合物的吸收剂

层。聚合物层的导电性通过吸收来自闪烁体的光而提高。闪烁体颗粒在所述层中的平均距离对应于来自聚合物中的闪烁体的光子的平均自由路径长度(或称为光程)。

[0010] DE 10 2008 029 782 A1描述了基于量子点的X射线探测器,所述量子点被掺混到有机半导体基质中。在该构思中,将量子点分散到有机半导体溶液中。在此,使用油酸等,其可影响有机半导体的电学性能。

[0011] DE 10 2010 043 749 A1描述了基于上述构思的X射线探测器,其中闪烁体要么直接地分散在有机半导体溶液中,要么在“共喷涂过程”中同时地与有机半导体材料一起喷涂。

[0012] 在第一种情况下,液相涂覆引起的问题是,产生稳定的分散体,而这被证明特别地对于大的闪烁体颗粒是困难的。对于小的颗粒,通常添加分散剂以防止颗粒结块,然而所述分散剂对有机半导体的电学性能有负面的影响。

[0013] 两种方法(液相涂覆和真空蒸镀)均具有如下缺点,即在施加非常厚的层(100 μm 或更大)时必须释放(排放)大批量的溶剂,并且所述层具有大的粗糙度。溶剂的完全蒸发不仅是技术上的挑战,而且还代表着健康和环境问题。

[0014] 一些最初的出版物显示,从溶液处理(或称为加工)的材料形成钙钛矿晶格层。例如从以下出版物:

[0015] • $\text{MeNH}_3\text{I}:\text{PbI}_2$

[0016] • $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}(\text{I},\text{Br})_3$ (Dirin等人,2014,DOI:10.1021/ja5006288)

[0017] • $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (Noel等人,2014,DOI:10.1039/c4ee01076k)

[0018] • $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ (Im等人,2014,DOI:10.1186/1556-276X-7-353)

[0019] 这些材料具有比有机半导体显著更高的载流子迁移性并且拥有高的X射线吸收横截面。然而,所述由文献已知的材料在为太阳能电池研究而开发的方法中使用(例如旋涂、刮刀涂布、狭缝涂布、喷涂或蒸镀)并且典型地仅具有在100-500nm之间的层厚度。在这些方法下,加工成厚的层在技术或经济上很快地达到其极限

[0020] 针对太阳能电池中的使用的多晶或单晶钙钛矿的吸收剂层通常从液相施加(例如旋涂、刮刀涂布或喷涂)或在真空工艺中被蒸镀(例如PVD)。这两者在直接于基底上干燥或沉积的过程中发生晶体结构的形成。此外,迄今尚未描述过将无机吸收剂材料(闪烁体)掺混到液相或多晶钙钛矿粉末中。

[0021] 迄今已知的用于制造吸收剂粉末和用于掺混无机吸收剂的方法涉及有机材料。

[0022] 例如,在DE 102013226339.2中提出一种方法(“软烧结”),其中有机光电二极管由干粉加工。这种方法克服了上述缺点。与其他的区别在于,在此制定的发明目的是提供X射线敏感材料,其可用烧结工艺来加工。

[0023] 在DE 102014212424.7中描述了一种方法,其在第一步骤中提供了核-壳-粉末(粉体)的制备,并且在第二步骤中将所述粉末压制成均匀的膜。这种粉末由具有有机半导体材料的包覆物(壳)的颗粒组成。

[0024] 已发现,多晶或单晶钙钛矿的吸收剂层除可见光外还可吸收X射线并转换成电信号,以及钙钛矿晶体还具有良好的导电性和高的移动性(迁移性)。

[0025] 高的导电性和高的载流子移动性一方面对从吸收剂层提取载流子有积极作用,但另一方面这也造成非常高的漏电流和由此导致的提高的暗电流,这显著地限制了X射线探

测器的动态范围。通过降低暗电流可提高X射线的动态范围。

[0026] 此外,在由纯的钙钛矿(钙钛矿结构,Perovskit)形成的层中在钙钛矿分子上既发生电子传输又发生空穴传输。随着层厚度的增加,这可导致重组损耗的增加。通过使用合适的第二材料,可在空间上分离不同载流子类型的传输,这通过重组降低了损耗。

[0027] 因此,存在对如下材料的需求,其在良好的吸收和导电性(特别地X射线量子)的情况下实现暗电流或漏电流的降低并且减少重组损耗。

[0028] 发明人已经发现,该技术问题可如下解决,即用至少一种、(优选有机的)半导体材料涂覆或包覆钙钛矿晶体。漏电流可针对性地最小化,方法是减少泄漏路径(Leckpfade)并且相应的载流子类型(电子或空穴)的传输被(两种)不同的相(材料)接管(重组的最小化)。这可通过使由有机电子导体如PCBM制成的涂层围绕单晶或多晶的钙钛矿颗粒或围绕X射线吸收剂的单晶或多晶的钙钛矿外壳(包覆物)来实现。

[0029] 根据一个方面,本发明涉及包含 ABX_3 和/或 AB_2X_4 型钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒,其中A表示元素周期表的第4周期起的至少一种一价、二价或三价元素和/或它们的混合物,优选地Sn、Ba、Pb、Bi;B表示一价阳离子,其体积参数对于相应的元素A足以形成钙钛矿晶格,优选地一价的、含氨基基团的、带正电的碳化合物,进一步优选地脒鎓离子、胍鎓离子、异硫脲鎓离子、甲脒鎓离子,以及伯、仲、叔和季有机铵离子,特别优选地具有1至10个碳原子;以及X选自卤素和拟卤素的阴离子(或称为卤化物阴离子或拟卤化物阴离子),优选地选自阴离子氯离子、溴离子和碘离子(或称为氯化物阴离子、溴化物阴离子和碘化物阴离子)以及它们的混合物,其中包含钙钛矿晶体的核涂覆有至少一种、(优选有机的)半导体材料。

[0030] 根据另一方面,本发明涉及制造包含 ABX_3 和/或 AB_2X_4 型钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒的方法,其中A表示元素周期表的第4周期起的至少一种一价、二价或三价元素和/或它们的混合物,优选地Sn、Ba、Pb、Bi;B表示一价阳离子,其体积参数对于相应的元素A足以形成钙钛矿晶格,优选地一价的、含氨基基团的、带正电的碳化合物,进一步优选地脒鎓离子、胍鎓离子、异硫脲鎓离子、甲脒鎓离子,以及伯、仲、叔和季有机铵离子,特别优选地具有1至10个碳原子;以及X选自卤素和拟卤素的阴离子,优选地选自阴离子氯离子、溴离子和碘离子以及它们的混合物,其中用至少一种、(优选有机的)半导体材料涂覆包含钙钛矿晶体的核,其中借助于至少一种第一溶剂将至少一种、(优选有机的)半导体材料引入溶液,向该溶液添加包含钙钛矿晶体的核,随后通过添加另外的物质使经涂覆的颗粒沉淀以及接下来除去所述第一溶剂和所述另外的物质。

[0031] 此外,根据又一方面,本发明涉及包含根据本发明的经涂覆的颗粒的探测器、特别地X射线探测器、伽马射线探测器或UV探测器、或者太阳能电池,和制造其的方法,以及涉及包含根据本发明的经涂覆的颗粒的层、例如探测层及其制造方法。

[0032] 根据另外的方面,本发明还涉及根据本发明的经涂覆的颗粒用于探测高能射线、特别地UV射线、伽马射线和/或X射线的用途以及根据本发明的经涂覆的颗粒在太阳能电池中的用途。

[0033] 本发明的其它方面在从属权利要求和具体实施方式中被公开。

[0034] 附图旨在举例说明本发明的实施方式,并且提供对这些的进一步的理解。与说明书相关联地,它们用于解释本发明的构思和原理。其它实施方式和许多所述的优点将依据附图变得显而易见。附图的元件不一定是相对于彼此按比例绘出的。相同的、相同功能的和

作用相同的元件、特征和部件在附图的图示中各自设置有相同的附图标记,除非另有说明。

[0035] 图1示意性地示出了直接X射线转换和间接X射线转换的相对的构思。

[0036] 图2示意性地示出了具有钙钛矿晶格结构的单晶或多晶颗粒。

[0037] 在图3中示意性地示出了根据本发明的实施方式的单晶或多晶的核,其具有钙钛矿晶格结构、具有由有机半导体组成的涂层或壳体。

[0038] 图4示出了本发明的另外的实施方式,其中示意性示出了由具有钙钛矿晶格结构的单晶或多晶外壳的X射线吸收剂/闪烁体,其继而具有由有机半导体组成的涂层。

[0039] 图5至9示意性地示出了根据本发明的用于制备经涂覆的颗粒的方法的实施方式的具有钙钛矿晶格结构、具有由有机半导体组成的涂层的单晶或多晶颗粒的制备。

[0040] 在图10中示意性地示出了包含烧结的、经包覆的钙钛矿粉末的根据本发明的X射线探测器的示例性层结构。

[0041] 图11示意性地示出了包含烧结的、经包覆的钙钛矿粉末的根据本发明的X射线探测器的另一示例性层结构。

[0042] 在图12中,包含根据本发明的实施例的本发明的经涂覆的颗粒的探测器的电流电压特性曲线与根据对比例的不包含这种颗粒的那些进行了比较。

[0043] 图13示出了具有不同剂量率的X射线对根据本发明的实施例的本发明的探测器的脉冲响应。

[0044] 图14示出了根据本发明的探测器的转换率的测量结果。

[0045] 根据一个方面,本发明涉及包含 ABX_3 和/或 AB_2X_4 型钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒,其中A表示元素周期表的第4周期起的至少一种一价、二价或三价元素和/或它们的混合物,优选地Sn、Ba、Pb、Bi;B表示一价阳离子,其体积参数对于相应的元素A足以形成钙钛矿晶格,优选地一价的、含氨基基团的、带正电的碳化合物,进一步优选地脒鎓离子、胍鎓离子、异硫脒鎓离子、甲脒鎓离子,以及伯、仲、叔和季有机铵离子,特别优选地具有1至10个碳原子;以及X选自卤素和拟卤素的阴离子,优选地选自阴离子氯离子、溴离子和碘离子以及它们的混合物,其中包含钙钛矿晶体的核涂覆有至少一种、(优选有机的)半导体材料。

[0046] ABX_3 和/或 AB_2X_4 型的钙钛矿晶体根据本发明没有特别限制,只要A表示元素周期表的第4周期起的至少一种一价、二价或三价的、带正电的元素和/或它们的混合物,因此还包括第5、6和7周期,包括镧系元素和镧系元素,其中元素周期表的第4周期以K开始并且包括从Sc起的过渡金属;B表示一价阳离子,其体积参数对于相应的元素A足以形成钙钛矿晶格;以及X选自卤素和拟卤素的阴离子,优选地选自阴离子氯离子、溴离子和碘离子以及它们的混合物。

[0047] 根据特定的实施方式,A包括或为元素周期表的第4周期起的二价和/或三价的元素。根据特定的实施方式,A在上述式中优选地包括或为Sn、Ba、Pb、Bi或它们的混合物。因此,钙钛矿晶体可包括由第4周期起的不同元素(即例如两种不同的二价元素)组成的混合物,或由一价和三价元素组成的混合物。根据特定的实施方式,钙钛矿晶体仅包括元素周期表的第4周期起的一种元素。特别优选地,包括Sn、Ba和Pb以及它们的混合物,特别地这些元素的二价阳离子。

[0048] B表示一价阳离子,其体积参数对于相应的元素A足以形成钙钛矿晶格。在此,不仅在理论上而且也来自于例如X射线晶体学研究,用于形成钙钛矿晶格的相应的体积参数都

是众所周知的,一价阳离子和根据A定义的阳离子的体积参数同样也是如此。因此,相应的一价阳离子B可适当地根据元素A和必要时C的确定,例如依据计算机模型以及必要时简单的实验来确定。B在上式中优选地代表一价的、含氨基基团的、带正电荷的碳化合物,其中碳化合物是如下化合物,其具有至少一个碳原子并因此包括有机以及无机的化合物。根据特定的实施方式,B选自:脞鎗离子、胍鎗离子、异硫脞鎗离子、甲脞鎗离子,以及伯、仲、叔和/或季有机铵离子,其特别优选地具有1至10个碳原子、特别地1至4个碳原子,其中它可为脂族、烯属、脂环族和/或芳族碳键(Kohlenstoffverknüpfungen)。

[0049] X选自卤素和拟卤素的阴离子,并且优选地选自阴离子氯离子、溴离子和碘离子以及它们的混合物。因此,在钙钛矿晶体中还可包含不同的卤素离子,然而,根据特定的实施方式,仅包含一个卤素离子例如碘离子。

[0050] 当A为PSE(元素周期表)中的第4周期起的二价的元素,B为任意的一价阳离子,其体积参数对于相应的元素A足以形成钙钛矿晶格,以及X对应于卤素阴离子碘离子、溴离子或氯离子或它们的混合物时,通式 ABX_3 和 AB_2X_4 的材料可特别地以钙钛矿晶格结晶。根据本发明不排除,在所述层例如探测层中不仅存在通式 ABX_3 的钙钛矿晶体,还存在 AB_2X_4 的钙钛矿晶体,然而还可仅存在根据所述两个通式中的一个的晶体。

[0051] 优选地,适合于钙钛矿晶体的是以摩尔比混合的如下材料:

[0052] $-CH_3-NH_3I:PbI_2=Pb\ CH_3NH_3I_3$

[0053] $-CH_3-CH_2-NH_3I:PbI_2=Pb\ CH_3NH_3I_3$

[0054] $-HO-CH_2-CH_2-NH_3I:PbI_2=Pb\ HO-CH_2-CH_2-NH_3I_3$

[0055] $-Ph-CH_2-CH_2-NH_3I:PbI_2=Pb\ (Ph-CH_2-CH_2-NH_3)_2I_4$

[0056] 钙钛矿晶体在其尺寸及其形状上没有特别限制。钙钛矿可以单晶或多晶的形式存在。另外,根据特定的实施方式,钙钛矿晶体是均质的。此外,钙钛矿晶体也可作为混晶存在,然而优选地不存在混晶。

[0057] 根据特定的实施方式,核由钙钛矿晶体组成,其中在此所述核中可包含一种或多种钙钛矿晶体,然而优选地为了易于制备经涂覆的颗粒而仅包含一种类型的钙钛矿。

[0058] 根据特定的实施方式,如此选择半导体材料,使得在电子传输半导体的情况下优选钙钛矿的电子转移到半导体中,或在空穴传输半导体的情况下优选钙钛矿的空穴转移到半导体中。根据特定的实施方式,半导体材料包括或为至少一种电子传导材料和/或空穴传导材料。电子传导材料或空穴传导材料在此没有特别限制。漏电流可针对性地最小化,方法是减少泄漏路径(Leckpfade)并且相应的载流子类型(电子或空穴)的传输被一种或可选地两种不同的相(例如涂层的材料)接管(重组的最小化),由此实现重组的最小化。这可通过包含钙钛矿晶体(例如单晶或多晶的钙钛矿颗粒)的核的涂层或者用由有机电子导体如PCBM围绕X射线吸收剂/闪烁体的单晶或多晶的钙钛矿外壳(包覆物)来实现。

[0059] 钙钛矿材料和闪烁体以及例如有机半导体材料的能量图(Energieschemata)也是由文献已知的,例如由O.Malinkiewicz,DOI:10.1038/NPHOTON.2013.341已知。

[0060] 半导体材料既可以是无机的也可以是有机的,然而优选有机的。

[0061] 良好的有机空穴导体或强电子供体(低电子亲和势)的典型代表为例如共轭的聚合物聚(己基噻吩)(P3HT)。用于有机电子导体或电子受体(高电子亲和势)的典型材料为富勒烯如C60及其衍生物,如例如[6,6]-苯基C₆₁甲基丁酸酯(PCBM)。然而,此外,还可使用

例如如下材料:聚苯乙炔及其衍生物如氰基衍生物CN-PPV,MEH-PPV(聚(2-(2-乙基己氧基)-5-甲氧基-对-苯乙炔)),CN-MEH-PPV或酞菁,PEDOT:PSS,TFB(聚(9,9-二-正-辛基芴-交替-(1,4-亚苯基((4-仲丁基苯基)亚氨基)-1,4-亚苯基)或聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(对-丁基苯基))二-苯基胺)]等。示例性化合物为聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯乙炔](MEH-PPV)或聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-苯乙炔](MDMO-PPV),其具有在460-520nm范围内的良好的吸收,宽带隙半导体(具有大的带隙的半导体)如聚[(9,9-二-正-辛基芴基-2,7-二基)-交替-(苯并[2,11,3]噻二唑4,8二基)](F8BT)(吸收峰在460nm处)或其它的聚芴-(PFO)聚合物和共聚物(吸收在380-460nm)和吸收剂,如针对OPV(有机光伏器件)所开发的那些,例如聚[2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基[4,4-双(2-乙基己基)-4H-环戊二烯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基]](PCPDTBT)、方酸(例如以乙二醇官能化(mit glykolischer Funktionalisierung)的脘封端的对称方酸或重萘方酸(Diazulensquaraine)、聚噻吩并[3,4-b]噻吩(PTT)、聚(5,7-双(4-癸基-2-噻吩基)-噻吩并(3,4-b)二噻唑噻吩-2,5)(PDDTT)。作为无机电子导体例如可提及n掺杂的ZnO以及作为无机空穴导体的是p掺杂的MoO₃。

[0062] 接管电子传输的材料应如此来选择,使得其最低未占据的状态(最低未占据分子轨道,LUMO)在能量上匹配于钙钛矿的导带。这意味着所述材料具有低于或最大等于能带图中的能级,由此电子到传输体(Transporter)的过渡在能量上是优选的。对于此处示例性提出的具有在-3.9eV处的导带的钙钛矿(CH₃NH₃PbI₃),提供具有在-3.9eV处的LUMO的电子传输材料例如PCBM。对于合适的空穴传输材料的选择,最高未占据状态(最高占据的分子轨道HOMO)的能量位置必须位于钙钛矿的价带之上或最大与其在同一水平上。作为实例选择具有-5.1eV的HOMO的P3HT并且钙钛矿的价带在-5.4eV。作为备选的空穴传输体可使用具有在-5.2eV处的HOMO水平的PEDOT:PSS、聚-TPD(HOMO:-5.4eV,LUMO:-2.4eV)或TFB(-5.1eV,-2.0eV)。

[0063] 此外,根据特定的实施方式,优选有机的半导体材料包括多于一种的、(优选有机的)半导体化合物和/或根据本发明的探测器包括多于一种类型的经涂覆的颗粒。另外,根据特定的实施方式,由(优选有机的)半导体材料组成的层为光电活性的层。

[0064] 根据特定的实施方式,在根据本发明的经涂覆的颗粒中,具有(优选有机的)半导体材料覆盖包含钙钛矿晶体的核达其整个外表面的不必100%、优选地最多80%且进一步优选地最高50%。根据优选的实施方式,包含钙钛矿晶体的核不被完全地涂覆或包覆,使得在之后的层中导电的渗流路径(Perkulationspfade)可由钙钛矿相和半导体材料的(优选有机的)相形成。

[0065] 根据特定的实施方式,包含钙钛矿晶体的核具有0.01至200μm、例如0.05至200μm、优选地0.1至100μm、进一步优选地0.1至30μm、特别地1至10μm的直径。这可适当地按照光学的(例如动态光散射,DLS)、电子显微镜或电分析方法(例如库尔特计数器)来确定,并由此来调整。随着颗粒直径的增加,发射强度通常会降低。根据优选的实施方式,包含钙钛矿晶体的核具有0.1至30μm、优选地1至10μm的直径,其适配于由X射线量子触发的高能电子的相互作用长度。对于UV射线的探测,所述降低表现得不那么严重,因此这里也使用具有直达10nm的直径的较小的颗粒。在此,晶体的尺寸为平均晶体直径,如可例如通过测量方法如扫描电子显微镜来测定。在此,根据特定的实施方式,相比于平均晶体直径,平均晶体直径的

偏差可在钙钛矿晶体中在任何方向上例如小于50%。因此,例如在制备组成为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的钙钛矿粉末的过程中,产生具有 $5\mu\text{m}$ 的平均晶体直径的 $3\text{--}8\mu\text{m}$ 的尺寸分布

[0066] 根据特定的实施方式,具有至少一种、(优选有机的)半导体材料的涂层具有1至1500nm、优选地10至100nm、进一步优选地20至50nm的厚度。在涂层的这些厚度下,可实现有效的漏电流的减少。

[0067] 从概念上讲,这些值应被理解为具有恒定壳厚度的完整壳体的厚度,并且可被用来在已知的材料密度下确定质量比。然而,这并不旨在进行限制。具有半导体材料的核的涂层可以是不均匀且不完整的。

[0068] 根据特定的实施方式,本发明的经涂覆的颗粒子在核中还包含至少一种闪烁体,在此,所述核包含闪烁体的方式和方法没有特别限制。因此,钙钛矿晶体和闪烁体可在核中共混或形成分界的区域,例如被钙钛矿晶体壳包围的闪烁体核。

[0069] 在此,闪烁体没有特别限制并且可包括通常在探测器如X射线探测器中使用的那些。因此,闪烁体或X射线吸收剂在此也包括例如量子点,以及其它无机或有机的闪烁体。

[0070] 根据特定的实施方式,特别地在其中核额外地包含至少一种闪烁体的实施方式中,(优选有机的)半导体材料在层中以供体/受体混合物的形式存在。所述供体/受体混合物在此还被称为本体异质结。

[0071] 根据特定的实施方式,钙钛矿晶体在其中闪烁体颗粒发出射线的波长范围内吸收射线。根据特定的实施方式,钙钛矿晶体另外在对应于闪烁体颗粒的发射波长、优选地闪烁体颗粒的最大发射的发射波长的波长中具有至少一个吸收峰。

[0072] 针对不同波长的闪烁体颗粒与钙钛矿晶体的组合的示例性材料组合如下:

[0073] 合适的绿色闪烁体为例如 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr},\text{Ce}$ (硫氧化钆,掺杂有镨和铈、具有在约515nm处的发射峰)、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ (硫氧化钆,掺杂有铽、具有在约545nm处的发射峰)、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr},\text{Ce},\text{F}$ (硫氧化钆,掺杂有镨或铈或氟、具有在约510nm处的发射峰)、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ (钇铝石榴石,掺杂有铈、具有在约550nm处的发射峰)、 $\text{CsI}:\text{Tl}$ (碘化铯,掺杂有铊、具有在约525nm处的发射峰)、 $\text{CdI}_2:\text{Eu}$ (掺杂铕的碘化镉,具有在约580nm处的发射峰)或 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ (氧化镧,掺杂有铽、具有在约545nm处的发射峰),其特征在于在515–580nm范围内的发射峰,并因此在450–750nm下良好地适用于 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 的吸收光谱。闪烁体 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 或BGO(锗酸铋,具有在约480nm处的发射峰)可与 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{BrI}_3$ 或 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ 良好地组合,其具有在460–510nm范围内的良好的吸收。

[0074] 合适地蓝色闪烁体同样被提及。发射蓝光的有吸引力的材料组合为: $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 或LSO(铯掺杂的氧基正硅酸镧,具有在约420nm处的发射峰)、 $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (掺杂有铈的氧基正硅酸镧,具有在约420nm处的发射峰)、 CdWO_4 (钨酸镉,具有在约475nm处的发射峰)、 $\text{CsI}:\text{Na}$ (碘化铯,具有在约420nm处的发射峰)或 $\text{NaI}:\text{Tl}$ (铊掺杂的碘化钠,具有在约415nm处的发射峰)、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 或BGO(锗酸铋,具有在约480nm处的发射峰)、 Gd_2SiO_5 或GSO(掺杂有铈的氧基正硅酸钆,具有在约440nm处的发射峰)或 $\text{CsBr}:\text{Eu}$ (掺杂铕的溴化铯,具有在约445nm处的发射峰),它们可与所述钙钛矿良好地组合。

[0075] 红色闪烁体如 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (掺杂铕的氧化镧,具有在约610–625nm处的发射峰)、 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ (掺杂有铽的氧化镧,具有在约610–625nm处的发射峰)或 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (掺杂铕的硫氧化钆,具有在约610–625nm处的发射峰)、 $\text{YGdO}:(\text{Eu},\text{Pr})$ (铕和/或镨掺杂的钇钆氧化物,具有

在约610nm处的发射峰)、GdGaO:Cr,Ce(铬和/或铈掺杂的钆镓氧化物)或CuI(碘化铜,具有在约720nm处的发射峰)可与(CH₃NH₃)PbI₃良好地组合。

[0076] 根据优选的实施方式,特别值得注意的是以下的这些配对:Gd₂O₃:Tb或YAG:Ce与(CH₃NH₃)PbI₃或(CH₃NH₃)BrI₃组合、Lu₂SiO₅:Ce与(CH₃NH₃)PbI₃或(CH₃NH₃)BrI₃组合或YGdO:Eu与(CH₃NH₃)PbI₃组合。

[0077] 根据特定的实施方式,钙钛矿与至少一种闪烁体在核中的混合比例为4:1至1:10、优选地1:1至1:4,基于相应成分的重量。所述混合比例(以重量%计)在此受到闪烁体的发射峰中的钙钛矿的吸收系数和材料的密度的影响。

[0078] 本发明的具体方面为包含钙钛矿晶体的核的涂层和可选地具有(优选有机的)半导体材料的闪烁体的涂层。对于用于将颗粒嵌入半导体基质中的已知方法,首先在干燥过程中进行结构形成。同时将颗粒和(优选有机的)半导体材料从液相施加至基底上。结构在干燥的过程中形成。

[0079] 根据本发明,因此,例如其中钙钛矿晶体颗粒21(例如在图2中示为具有钙钛矿晶格结构的单晶或多晶的颗粒)作为核的材料涂覆有示例性的有机半导体涂层,如图3中所示。这些材料可作为粉末存在,其中颗粒以核-壳-结构(“Core-Shell”)类型存在。半导体层22在此可例如具有一种(例如有机的)半导体或具有多种(例如有机的)半导体的混合物。所述材料可例如用于X射线探测器。

[0080] 根据特定的实施方式,在核中的至少一种闪烁体被钙钛矿晶体包覆,这之后再连接具有(优选有机的)半导体材料的涂层。这样的实施方式的示例性说明在图4中被示出,其中闪烁体核23被钙钛矿晶体颗粒21包覆,并且该壳体用示例性的有机半导体涂层涂覆或甚至包覆。在此,半导体涂层22同样可例如具有一种有机半导体或具有多种有机半导体的混合物。此外,所材料同样例如用于X射线探测器。

[0081] 由钙钛矿晶体组成的包覆物在这样的实施方式中覆盖至少一种闪烁体例如达所述至少一种闪烁体的外表面的至少80%、优选地至少90%且进一步优选地至少95%。根据优选的实施方式,至少一种闪烁体颗粒完全地,即100%地被钙钛矿晶体包覆。根据特定的实施方式,在根据本发明的经涂覆的颗粒中,具有(优选有机的)半导体材料的涂层覆盖由包含钙钛矿晶体壳的闪烁体构成的核达其整个外表面的不必100%、优选地最多80%且进一步优选地最多50%。根据优选的实施方式,不完全地用半导体材料涂覆或包覆钙钛矿晶体壳,使得在之后的层中导电的渗流路径(Perkulationspfade)可由钙钛矿相和半导体材料的(优选有机的)相形成。

[0082] 在图2至4中示例性地示出的钙钛矿晶体颗粒21可作为具有钙钛矿晶格结构的单晶或多晶颗粒存在,其中如在图2至4中示出的结构可在所有方向上是规则且均匀的,从而导致立方体形或球形的晶体颗粒,但其它规则的或不规则的晶体颗粒形式也是可以考虑的。因此,不仅(例如有机的)半导体涂层22而且钙钛矿晶体21或闪烁体23均可以是不规则的,但是它们也可以是大致均匀的且例如导致近似球形的形状,不仅对于闪烁体核而且对于钙钛矿壳体和可选地至少部分地对于半导体涂层。

[0083] 根据特定的实施方式,将包含钙钛矿晶体的核(即例如钙钛矿晶体核或含钙钛矿晶体和至少一种闪烁体的核)的尺寸设计为,使得它们适配于物理的相互作用机制。例如,医学X射线成像的领域大多用在10和150keV之间的X射线能量来工作。在这个能量范围内,

光电效应在X射线吸收过程中是占主导地位的,即通过X射线量子的吸收,从原子带(Atomverband)中撞击出高能电子并且该高能电子在钙钛矿核或闪烁体晶体或钙钛矿晶体壳中移动。在多次碰撞过程中,这种高能电子在核或闪烁体晶体中产生激发态。在闪烁体中激发态重组并且发射可见光,其继而在钙钛矿晶体壳中被吸收并且可在那里产生激发态。钙钛矿中的激发态是持久的,并且可通过外部施加的电场或在与(优选有机的)半导体的界面处分离成自由电子和空穴,并作为电流被探测。高能电子的取值范围为典型地在几微米的范围内,因此,例如1-10 μm 的颗粒直径代表了良好的基础。在较小的颗粒中,光电子的一部分动能可能会丢失,出于光学原因,较大的颗粒是可以考虑的,但是会限制之后的元器件的电性能。

[0084] 半导体层(其优选有机的)在其厚度上是由不同材料的传输性能而不是由光学吸收性能来确定的。(优选有机的)半导体材料的量决定钙钛矿和半导体之间的界面的数量和厚度并且由此为暗电流的降低做出了贡献。根据特定的实施方式,具有至少一种、优选有机的、半导体材料的涂层具有1-1500nm、优选地10-100nm、进一步优选地20-50nm的厚度。在涂层的这些厚度下,可实现有效的漏电流的减少。从概念上讲,这些值应被理解为具有恒定壳厚度的完整壳体的厚度,并且可被用来在已知的材料密度下确定质量比。然而,这并不旨在进行限制。具有半导体材料的核的涂层可以是不均匀且不完整的。

[0085] 根据本发明不排除,在具有半导体材料的核的涂层中还掺混另外的物质如闪烁体,所述闪烁体例如如上所述。

[0086] 根据另一方面,本发明涉及制造经涂覆的颗粒的方法,所述经涂覆的颗粒包含 ABX_3 和/或 AB_2X_4 型钙钛矿晶体,其中A表示元素周期表的第4周期起的至少一种一价、二价或三价元素,优选地Sn、Ba、Pb、Bi;B表示一价阳离子,其体积参数对于相应的元素A足以形成钙钛矿晶格,优选地一价的、含氨基基团的、带正电的碳化合物,进一步优选地脒鎓离子、胍鎓离子、异硫脒鎓离子、甲脒鎓离子,以及伯、仲、叔和季有机铵离子,特别优选地具有1至10个碳原子;以及X选自卤素和拟卤素的阴离子,优选地选自阴离子氯离子、溴离子和碘离子以及它们的混合物,其中用至少一种、优选有机的、半导体材料涂覆包含钙钛矿晶体的核,其中借助于至少一种第一溶剂将所述至少一种、优选有机的、半导体材料引入溶液,将包含钙钛矿晶体的核添加到所述溶液中,随后通过添加另外的物质使经涂覆的颗粒沉淀并且之后除去所述第一溶剂和所述另外的物质。

[0087] 在制备包含钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒的过程中,根据特定的实施方式,可借助于至少一种第一溶剂将至少一种、优选有机的、半导体材料或多种、优选有机的、半导体材料例如两种有机的半导体材料引入溶液中,向所述溶液中添加包含钙钛矿晶体的核,随后通过添加另外的物质例如另外的液体使包含钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒沉淀并且之后除去所述至少第一溶剂和所述另外的物质,例如通过对溶剂进行抽吸、过滤或蒸发等来除去。用于溶解和沉淀的合适的物质在此没有限制,并且可根据应用目的进行合适的选择并且可包括混合物。因此,例如在应用P3HT和/或PCBM的情况下,使用氯仿用作溶剂以及乙醇作为沉淀剂(Fällungsreagens)。

[0088] 根据特定的实施方式,包含钙钛矿晶体的核在第一溶剂中是不溶解的。根据其它特定的实施方式,(优选有机的)半导体材料包括至少两种、优选有机的、半导体化合物。在优选的实施方式中,在处理期间对钙钛矿晶体的核的悬浮液连续地进行混合/搅拌。这可例

如通过如下实现：使悬浮液经受超声波，以确保包含钙钛矿晶体的核的更好的分布。因此，在根据本发明的用于制备包含钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒的方法中，根据特定的实施方式，可在使溶液经受超声波期间向该溶液添加包含钙钛矿晶体的核。

[0089] 然而，根据本发明不排除，包含钙钛矿晶体的核在沉淀过程中结块并作为大体积的物料获得，因为在此仍能获得包含钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒。然而，根据特定的实施方式，也可单独地获得包含钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒，这能够例如通过所使用的试剂在溶液或悬浮液中的浓度来控制。

[0090] 根据本发明，在根据本发明的包含钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒的制备方法中，还可使用例如用于闪烁体颗粒的配体、分散剂或其它添加剂，之后可例如通过使用超声波在沉淀之前将其再次从包含钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒的表面除去。根据特定的实施方式，不添加添加剂，以避免对半导体材料的负面影响。

[0091] 根据特定的实施方式，在除去第一溶剂和另外的物质后将包含钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒磨成粉末。在此，根据特定的实施方式，应注意，仅分离连续涂覆的颗粒，并且不使经涂覆的颗粒的涂层受到撞击，这可通过选择合适的研磨过程例如湿磨和随后的干燥来实现。然而，通常在研钵中将在分离溶剂后获得的颗粒物料简单地磨成可流动的、均匀的粉末就足够了。

[0092] 根据特定的实施方式，所述粉末由具有0.01至200 μm 、优选地0.5至100 μm 、且特别优选地1至10 μm 的直径的粉末颗粒组成。对于过大的粉末颗粒，在制备根据本发明的探测器的过程中，可使压实变得困难，而对于过小的粉末颗粒会使工艺成本过高。最好的结果使用具有1至10 μm 直径的粉末颗粒获得，其中直径可例如依据光学的（高分辨率显微镜、动态光散射/DLS）、电子显微镜或电分析方法（例如库尔特计数器）来确定。

[0093] 在根据本发明的方法中，所述结构在溶液中就已形成。由此，可更好地控制用料，并且开辟了从干燥阶段处理的新的可能性。所述方法的特征在于在制造探测器中的厚的层的情况下的良好的可加工性（没有由排出的溶液导致的干裂），以及由此在健康和环境效益上的优势。

[0094] 包含钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒的制备可示例性地依照在图5至9中所示的过程来进行。

[0095] 在此，首先制备包含钙钛矿材料的核、优选地合适的单晶或多晶粉末，例如钙钛矿晶体36。在时间点 t_1 （图5）引入钙钛矿的起始原料，将第一起始原料34例如 PbI_2 和第二起始原料35例如有机碘化铵如甲基碘化铵相继地引入具有第三溶剂的容器31中，可通过水32来调温所述容器并使其暴露于超声波浴33中的超声波。接着，在时间点 t_2 （图6）钙钛矿结晶形成，从一定的溶解的起始原料的浓度起，形成钙钛矿结晶36或具有钙钛矿晶格结构的晶体，并且沉降于容器31的底部。在时间点 t_3 （图7）钙钛矿晶体颗粒沉淀，通过添加第四溶剂使剩余的起始原料34、35沉淀为钙钛矿晶体36并且随后分离。通过同时地使超声波发生作用，可确保均质的微结晶。

[0096] 通过合适的第四溶剂的选择，钙钛矿结构形式的相应的反应产物的产率可被最大化至 $>99\%$ ，之后，所述产物在惰性条件下被抽吸并且对粉末进行干燥。然后，使用所述粉末制造经涂覆的颗粒，其中在制备之后，粉末中颗粒的尺寸可例如在0.1–100 μm （优选地1–10 μm ）的范围内。

[0097] 具有闪烁体核的颗粒的备选制备可以类似于图5中所示的方法进行。在此,通过超声波使闪烁体和用于形成钙钛矿晶格结构的材料均匀地分散于第三溶剂中。通过使用超声波分散闪烁体,可免于使用用于防止结块的配体壳。同时闪烁体颗粒用作晶种,晶体层以钙钛矿晶格的变形粘附性地沉积在晶种表面上。通过添加第四溶剂并进行超声波处理获得在快速沉降的悬浮液中的非常均匀的颗粒状的材料。在惰性条件下除去溶剂并在惰性气体的流中干燥后可以>99%的产率获得例如灰黑色的粉末(在使用 PbI_2 和甲基碘化铵的情况下)。

[0098] 闪烁体颗粒相对于钙钛矿起始原料的重量比例在此决定粉末的“灰度”,并且可从大于0:1至5:1变化。根据特定的实施方式,吸收晶体壳的厚度适配于光子在该层中的吸收距离(吸收深度, **Absorptionslänge**)。绿光在该晶体层中的吸收深度典型地为250nm。因此,较厚的包覆物不能提高吸收性能。

[0099] 根据特定的实施方式,钙钛矿与至少一种闪烁体、以及由此起始原料在核中的混合比例为4:1至1:10、优选地1:1至1:4,基于各成分的重量。在此,混合比例(以重量计)受闪烁体的发射峰中的钙钛矿的吸收系数和材料的密度的影响。

[0100] 为了制备围绕含钙钛矿晶体的核的或围绕用钙钛矿包覆的闪烁体的由(例如有机的)半导体构成的涂层,如下进一步处理上述颗粒(图8和9,时间点 t_4 和 t_5):

[0101] 在将钙钛矿晶体颗粒引入包含至少一种半导体的第一溶液中的时间点 t_4 ,使(例如有机的)半导体(至少一种)溶解在第一溶剂中,并且使钙钛矿晶体36或经钙钛矿涂覆的闪烁体例如在连续的搅拌和/或使用超声波下分散在其中。可选地,还可通过超声波处理使起始原料的结块溶解。在此,包含钙钛矿颗粒的核或用钙钛矿包覆的闪烁体不必被配体壳包围,因为通过搅拌确保了颗粒的分布。

[0102] 随后,在经涂覆的颗粒沉淀的时间点 t_5 (图9),通过添加另外的物质,例如半导体材料不可溶于其中的第二溶剂,钙钛矿晶体36例如作为颗粒与(例如有机的)半导体一起沉淀,使得其形成包围经分散的颗粒的涂层。包含钙钛矿颗粒的核或包覆有钙钛矿的闪烁体在此作用为凝结核,(例如有机的)半导体材料可积聚在其周围。随后,可分离(例如抽出)所述溶剂,并且如此分离的经涂覆的颗粒37被用于元器件例如探测器的制造。由(例如有机的)半导体形成的所期望的涂层的厚度位于 $0.01\text{--}1\mu\text{m}$ 、优选地 $0.05\text{--}0.5\mu\text{m}$ 的范围。

[0103] 用于制备包含钙钛矿晶体的经涂覆和闪烁体核的颗粒的钙钛矿和闪烁体的用量例如可基于以下考量来导出:

[0104] 期望的壳体厚度和所需的量的评估:

[0105] 闪烁体核和钙钛矿壳体的体积由闪烁体核 $V_{\text{闪烁体}}$ 以及钙钛矿晶体的壳体积 $V_{\text{钙钛矿}}$ 构成。为了能够称取到最佳比例,需要钙钛矿晶体的密度 $\rho_{\text{钙钛矿}}$ 以闪烁体的密度 $\rho_{\text{闪烁体}}$,以得到相应的重量 $W_{\text{钙钛矿}}$ 和 $W_{\text{闪烁体}}$ 。

[0106] 层、例如探测层的总体积($V_{\text{总}}$):

$$[0107] \quad V_{\text{总}} = V_{\text{钙钛矿}} + V_{\text{闪烁体}} = \frac{W_{\text{钙钛矿}}}{\rho_{\text{钙钛矿}}} + \frac{W_{\text{闪烁体}}}{\rho_{\text{闪烁体}}}$$

[0108] 为了说明体积以及重量的比例的特征大小,将其以相对于总体积和总重量的体积百分比和重量百分比来表示。以下两个公式再次给出所述特征大小。

[0109] 钙钛矿的体积百分比含量 ($V_{\text{钙钛矿}}\%$):

$$[0110] \quad V_{\text{钙钛矿}\%} = 100 \cdot \frac{V_{\text{钙钛矿}}}{V_{\text{总}}}$$

[0111] 钙钛矿的重量百分比含量 ($W_{\text{钙钛矿}}\%$):

$$[0112] \quad W_{\text{钙钛矿}\%} = 100 \cdot \frac{W_{\text{钙钛矿}}}{W_{\text{闪烁体}} + W_{\text{钙钛矿}}}$$

[0113] 通过所需的钙钛矿的吸收来获得期望的钙钛矿的壳体积。所述吸收可通过壳体体积的层厚度 $r_{\text{钙钛矿}}$ 并且相应地通过发射光的吸收长度来调整。壳体体积由具有半径 $r_{\text{闪烁体}}$ 和 $r_{\text{钙钛矿}}$ 的总体积减去内球 (闪烁体) 构成。其如下来计算:

[0114] 期望的壳体体积 ($V_{\text{钙钛矿}}$) 和壳体厚度 ($r_{\text{钙钛矿}}$)

$$[0115] \quad V_{\text{钙钛矿}} = \frac{4\pi}{3} ((r_{\text{闪烁体}} + r_{\text{钙钛矿}})^3 - (r_{\text{闪烁体}})^3)$$

[0116] 根据特定的实施方式,根据本发明的层例如探测层 (与是否包含闪烁体无关) 具有如下厚度:入射的射线的至少50%、优选地至少70%、进一步优选地至少90%在3.3eV至10MeV的范围内被吸收。在此,入射的射线的吸收可简单地对于层的特定的材料通过吸收光谱法以不同的厚度来确定,并且相应的层厚度通过依据已知公式的后续的计算或通过图形化的测定来确定。

[0117] 本发明的另一方面涉及探测器、特别地X射线探测器、伽马射线探测器或UV探测器,或者太阳能电池,其包含根据本发明的经涂覆的颗粒。

[0118] 根据特定的实施方式,探测器或太阳能电池包括基底,该基底具有第一电触头和可选地至少一个中间层;包含根据本发明的经涂覆的闪烁体颗粒的层;可选地至少一个第二中间层和第二电触头。

[0119] 基底没有特别限制并且可包括所有如下的基底,其通常在X射线探测器、伽马射线探测器或UV探测器或太阳能电池中使用。因此,它可例如包括玻璃,例如涂覆有氧化铟锡(ITO)、铝锌氧化物、经掺杂的氧化锌、硅等。如金属膜或聚合物膜的基底也可被考虑在内。

[0120] 根据特定的实施方式,基底可具有第一电触头如金属例如Cu、Ag、Pd、Pt、Cr、Au或Al,ITO、铝锌氧化物、经掺杂的氧化锌等,和可选地第一中间层,如例如在电子有机元器件中存在的那些。电极和/或基底的材料在此取决于作为X射线探测器、伽马射线探测器或UV探测器或者作为太阳能电池的用途,其中针对这些不同的射线类型的探测或将太阳辐射转换成电流使用不同的用于探测的材料,因为它们例如在特定的实施方式中对射线应是透明的。因此,例如Al不适用于UV。

[0121] 根据特定的实施方式,电极和/或基底的材料反射从经涂覆的颗粒发射的光。通过触头对发射的射线的反射作用,可实现,发射的光不从活性区域逃逸。因此,根据特定的实施方式,第一电触头和或/第二电触头和/或基底包括如下材料或由其组成:其反射经涂覆的颗粒发射的射线。在此示例性地提及金属如Au、Ag、Pd、Pt、Al、Cr或Cu,然而还已知许多其它材料,从而电触头的材料没有进一步的限制,只要它们反射闪烁体颗粒发射的射线即可。通过合适的设计,探测器的电信号可被进一步改善。

[0122] 包含根据本发明的经涂覆的闪烁体颗粒的层可仅具有根据本发明的经涂覆的颗

粒或此外还有例如在压实过程中用于填充缝隙的另外的材料。

[0123] 在特定的实施方式中,根据本发明的探测器可可选地包含中间层/夹层,其可改善活性层和接触层之间的过渡和由此改善样品的接触以及可进一步减少漏电或暗电流。这种夹层通常为空穴传导的、优选地有机的半导体或电子传导有机半导体。作为空穴导体可使用例如PEDOT:PSS、P3HT、MDMO-PPV、MEH-PPV、TFB和PolyTPD或p掺杂的MoO₃而作为电子导体可使用PCBM、C60、3TPYMB或n掺杂的ZnO。

[0124] 例如,还可使用无机中间层/夹层如ZnO或TiO。绝缘材料(例如Al₂O₃,SiO₂,Si₃Ni₄)的非常薄(几纳米)的层也可用作夹层。

[0125] 在此,中间层/夹层可优选地适配于经涂覆的颗粒的(优选有机的)半导体材料。

[0126] 此外,根据另一方面,本发明涉及包含根据本发明的经涂覆的颗粒的层,特别地用于探测X射线、伽马射线或UV射线、或者用于太阳能电池的层。

[0127] 根据特定的实施方式,包含根据本发明的经涂覆的颗粒(其也存在于根据本发明的探测器或根据本发明的太阳能电池中)的根据本发明的层,如探测层,例如X射线探测层,在探测器的未经辐射的状态下是高电阻性的(hochresistiv),并且通过探测器的辐射而变得导电。由此,导致在探测时的额外的信号改善,因为背景噪声也可被最小化。

[0128] 在此,高电阻性的条件如下:对于薄的二极管,在反向方向上的二极管的电阻基本上由接触电阻表示。这确保实现低的暗电流。对于(例如有机的)光电探测器在医学X射线成像领域中的应用,最高1e-05mA/cm²的暗电流是必须的。这对应于在-1V的反向电压下对于具有1cm²的面积探测器为1e8欧姆。对于较厚的二极管,如此处可示例性存在的那些,层电阻开始发挥越来越重要的作用。二极管的电阻则随层厚度的增加而增加,并且特定的电阻可被指定。对于100μm厚的层,期望1e-6mA/cm²的暗电流,这对应于1e-11欧姆×cm的比电阻。因此,在本发明的范围内高电阻性优选地意指,层的比电阻对应于最低1e-9欧姆×cm、优选地1e-11欧姆×cm。

[0129] 根据本发明,所述层例如探测层的面积适配于应用,对于人类医学上的应用为例如在2x2cm²(例如用于牙科记录(拍摄))、20x20cm²(例如用于乳腺X光检查)至43x43cm²(例如用于肺部拍摄)之间。对于在工业测量技术或兽医学中的应用,探测器的面积也可为更小或更大。

[0130] 根据另一方面,本发明涉及制造探测器,特别地X射线探测器、伽马射线探测器、或UV探测器,或者太阳能电池的方法,其包括:

[0131] a) 提供包含根据权利要求1至6之一所述的经涂覆的颗粒的粉末;

[0132] b) 将所述粉末施加在具有第一电触头和可选地至少一个第一中间层的基底上;

[0133] c) 施加压力和可选地温度以压实所述粉末;

[0134] d) 可选地施加至少一个第二中间层;以及

[0135] e) 施加第二电触头。

[0136] 此外,本发明涉及制造包含根据本发明的经涂覆的颗粒的层的方法,其包括:

[0137] a) 提供包含根据本发明的经涂覆的颗粒的粉末;

[0138] b) 将所述粉末施加至基底;

[0139] c) 施加压力和可选地温度以压实粉末。

[0140] 在根据本发明的用于制造探测器或太阳能电池的方法或者在根据本发明的用于

制造层、例如探测层的方法中,可将材料损耗降低至最小值,当其与例如喷涂或旋涂的方法相比时。通过压力能够使经压实的或烧结的层的密度发生变化。在考虑到吸收X射线的层时,所述压力特别地为特定的参数。使用这种方法,容许实现比喷涂、旋涂或刮刀涂布更高的密度,这对所需的层厚度具有积极的影响,层越薄,必须应用的电压就越低,以实现特定的电场强度。更致密的层具有例如更高的X射线吸收,并且具有更好的导电性。

[0141] 在此,根据特定的实施方式,将包含根据本发明的经涂覆的颗粒的待处理的物质作为粉末、优选地作为干燥粉末施加至相应的待涂覆的衬底/基底上,并且之后在压力的施加下例如单向地(例如使用冲头、辊等)或等静压地(例如通过加压液体(例如油))、在特定的烧结温度(例如甚至在20-25℃的室温)和烧结时间或压实时间下压实。在此,起始原料的颗粒被压实并且孔隙被填充。不仅固相烧结、即无需熔化具有根据本发明的经涂覆的闪烁体颗粒的粉末的材料压实,而且液相烧结、即通过粉末的熔化(例如直接地在烧结冲头和半导体表面之间的接触面上)的材料压实,是可以考虑的。通过利用压力和可选地利用温度来压实分子,以这样的方式将空隙最小化并压实,使得在施加电压时各个分子或聚合物链之间的例如通过跳跃过程或氧化还原过程的电荷传输成为可能。以这种方式,可实现较高(以及较低)的层厚度的均相的单晶或多晶材料层,而无需在高的吞吐量下的成本高昂的真空工艺技术以及没有由可能的溶剂造成的健康危害。

[0142] 根据本发明,压力的施加没有特别的限制,并且可通过合适的装置来实现。根据特定的实施方式,通过使用冲头或辊来施加压力,其优选地涂覆有抗粘涂层例如PTFE(聚四氟乙烯)或来自聚卤代烯烃类别的相当的材料(例如Teflon®)。通过用抗粘涂层例如PTFE(聚四氟乙烯)或来自聚卤代烯烃类别的相当的材料(例如Teflon®)进行涂覆,能够特别地实现非常均匀的层表面。此外,冲头和/或辊的使用在工艺技术上能够易于实现。冲头或辊的材料没有特别限制并且可包括例如铝、钢、PVC或PTFE(聚四氟乙烯)或来自聚卤代烯烃类别的相当的材料(Teflon®)。根据特定的实施方式,通过加压液体(例如油)以等静压的方式施加压力,这可带来更简单的处理。

[0143] 所施加的压力没有特别的限制,只要能实现充分的压实和烧结。根据特定的实施方式,施加0.1至10.000Mpa、进一步优选地0.5至500Mpa和特别优选地1至200Mpa的压力。烧结时间也没有特别限制,并且根据特定的实施方式为0.1秒至60分钟、优选地1秒至30分钟且特别优选地5至15分钟。在过长的烧结时间或压实时间下,实现不了更好的结果并且可出现材料特性的劣化,而过短的烧结时间或压实时间则不能实现层的充分的压实/烧结。

[0144] 根据特定的实施方式,可在施加压力以压实粉末之前加热步骤c)中的基底,例如加热至30-300℃、优选地50-200℃的温度。由此,可改善烧结过程或改善压实。

[0145] 根据本发明制造的层容许依据烧结或压实的层的形貌以及表面状态(可能单独地或在整个面积上熔化的区域)来证明和表征。可能地,还可通过不使用溶剂、添加剂和分散剂间接地得出关于烧结过程的结论。研究方法涉及:光学显微镜、扫描电子显微镜、原子力显微镜、二次离子质谱法、气相色谱法、循环伏安法等。

[0146] 在用于制造探测器或太阳能电池的根据本发明的方法中,基底没有特别限制,并且包括通常在这样的元器件中使用的所有基底。因此,可包括例如玻璃、氧化铟(ITO)、铝锌氧化物、掺杂的氧化锡、硅等。根据特定的实施方式,基底可具有第一电触头如金属例如Cu或Al、ITO、铝锌氧化物、掺杂的氧化锡等和可选地至少一个第一中间层,如例如在有机电子

元器件中存在的那些。

[0147] 备选地,可将层,例如在制备根据本发明的层例如探测层的过程中施加在临时基底(例如玻璃或聚合物膜)上并且随后将其从那里揭下,以作为自支撑层来进一步处理,例如在制造探测器如X射线、UV、或伽马射线探测器或者制造太阳能电池的过程中。例如所述自支撑层可在底侧或顶侧用金属箔覆盖并且烘烤或焊接。

[0148] 根据特定的实施方式,在施加压力或烧结前还向经涂覆的颗粒添加额外的、(优选有机的)半导体材料,以能够更好地填充经涂覆的颗粒之间的孔隙。在特定的实施方式中,例如还添加另外的组分、例如p型的次级供体聚合物。

[0149] 根据特定的实施方式,在此,在根据本发明的用于制造探测器或太阳能电池的方法中或者在用于制造层、例如探测层的方法中,将经涂覆的颗粒作为粉末来提供,其中所述粉末根据本发明没有进一步限制。优选地将所述粉末作为干燥的粉末来提供,其中根据特定的实施方式,所述粉末还可掺有少量的溶剂,例如以少于10重量%或少于5重量%,基于粉末的质量。当粉末掺有少量溶剂时,它可以是粘性的,由此可例如在施加至基底时促进其加工,并且由此还可必要时需要较少地加热基底。

[0150] 根据特定的实施方式,包含根据本发明的经涂覆的颗粒的粉末由具有0.01至200 μm 、优选地0.5至100 μm 且特别优选地1至10 μm 的直径的粉末颗粒组成。对于过大的粉末颗粒可使压实变得困难,而对于过小的粉末颗粒可使加工变得困难。最好的结果使用具有1至10 μm 直径的粉末颗粒获得,其中颗粒直径可例如依据筛析法来确定并且可使用具有1和10 μm 的孔的适合的筛子。

[0151] 在步骤b)和/或c)中制备层后,可在用于制造探测器或太阳能电池的方法中,在步骤d)中可选地施加至少一个第二中间层和可选地之后在步骤e)中施加第二电触头(金属如Al、Cu或ITO、铝锌氧化物、掺杂的氧化锡等),并且优选地将其共烧结或压实。备选地,也可任选地通过另外的方法步骤例如蒸镀、喷涂等施加至少一个第二中间层和之后施加第二电触头。另外,还可通过粘结施加第二电触头例如作为固体层。此外,第二电触头还可用作新的底层/新的基底,在其上可继而用根据本发明的方法施加新的层。因此,根据本发明,多层结构也是可以考虑的。还可将包含根据本发明的经涂覆的颗粒的层施加至包含另外的根据本发明的经涂覆的颗粒的层,使得在此也可产生多层,该多层可被单独地或甚至一起烧结。

[0152] 根据备选的实施方式,也可将包含根据本发明的经涂覆的颗粒的层施加至基底上,所述基底不包括电极材料例如玻璃,并且之后可将电触点设置在步骤b)中的粉末的一侧或步骤c)中的压实的粉末的一侧,即例如同样在所述层旁设置在基底上。

[0153] 为了使层能够准确地在基底上定位,根据特定的实施方式,可使粉末的施加受到局部限制,例如在使用框架的情况下,进一步优选地在使用至少在内侧涂覆有抗粘涂层(例如PTFE(聚四氟乙烯)或来自聚卤代烯烃类别的相当的材料(例如Teflon®))的框架的情况下。框架的形式在此没有特别限制并且可为圆/圆形、椭圆形、正方形、矩形或其它形状。框架的高度也没有进一步限制,然而可优选地具有这样的高度:如应通过根据本发明的方法制备的层的厚度那样的高度,或更大的高度。因此,根据特定的实施方式,层在制备之后具有至少1 μm 、优选地至少10 μm 且进一步优选地至少100 μm 的厚度。如上文所述,层的厚度取决于预期的用途,但是根据特定的实施方式,也可为数百 μm (例如X射线探测器)或更大。框架的材料没有特别限制并且可例如包括铝、钢、PVC或者PTFE或Teflon®。

[0154] 通过按压或压实使各个颗粒接触,从而在被按压的层中形成这两个相(钙钛矿和(例如有机)半导体)的连续的电流路径,在所述电流路径上于吸收过程中产生的载流子可流动至触头。

[0155] 通过在经涂覆的颗粒中使用钙钛矿,由所述方法产生的、经压制的层可由于提高的载流子迁移率而呈现提高的载流子提取(所述颗粒例如不具有(优选有机的)半导体材料),因此使用钙钛矿是有利的。

[0156] 在图10中示出了在压实后的示例性元器件的层结构,其例如可用于X射线探测。在此,在基底42如玻璃上有第一电极43例如A1或ITO或其它材料,在第一电极43上有包含根据本发明的经涂覆的钙钛矿晶体颗粒的层41,并且在层41上有第二电极44,再次例如为A1或ITO或其它材料。

[0157] 如图11中所示,在根据本发明的示例性元器件如X射线探测器中还可设置夹层/中间层45,46,其为相同或不同,然而根据特定的实施方式其为不同的。所述层可被插入两个电极43,44和包含根据本分明的经涂覆的钙钛矿晶体颗粒的经压制的层41之间,选择性地,两个或甚至分别仅一个层45,46在上电极44和包含根据本发明的经涂覆的钙钛矿晶体颗粒的层41之间,或在下电极43和包含根据本发明的经涂覆的钙钛矿晶体颗粒的层41之间。额外的中间层45,46可减少或阻止电极43,44的载流子注入经压制的层41中,所述注入导致元器件中较低的漏电流(暗电流)。额外的中间层45,46还可改善载流子提取。作为中间层,可在例如X射线探测器中使用传导空穴(例如PEDOT:PSS、P3HT、TFB、MEH-PPV、p掺杂的MoO₃)或传导电子(例如PCBM、C60、3TPYMB、n掺杂的ZnO)的半导体。作为夹层也可使用绝缘材料(例如Al₂O₃、SiO₂、Si₃Ni₄)的非常薄(几纳米)的层,或自组装的层,所谓的SAM(自组装的单层)、例如PEIE(乙氧基化的聚乙烯亚胺)。作为夹层,其还可用作空穴阻滞物(Hole Blocker)(参见例如Koh等人,JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 30 113,174909(2013))。

[0158] 烧结或压实可例如单向地如通过冲头或辊、或者以等静压的方式来进行,其中可将基底施加在加热板上,在其上施加下部电极例如ITO、Au、Cr、Cu、Ag、Pt以及在其上施加经涂覆的颗粒的层。可通过适配于填料环/框架76的压印模具(Druckform)施加压力,其中所述压印模具可必要时被加热。在用辊(其同样可选地是可加热的)进行辊压的情况下,速率、温度和压力是最重要的参数。在辊压之前,可例如借助于刮刀将包含经涂覆的闪烁体颗粒的可流动的半导体材料干燥地以相应较大的厚度、均匀地涂布在基底上。在冲头的情况下,温度、压力和时间是关键参数。

[0159] 在烧结或压实之后,可例如借助于物理气相沉积将铝-阴极(层厚约200nm)或其它电极蒸镀在烧结的层上。备选地显示,在烧结过程中就已引入一块冲压的铝箔作为顶触头/上部电极也是可行的。

[0160] 还可将经涂覆的颗粒的两种不同的粉末叠置并共同压制。

[0161] 用于卷对卷工艺的“烧结机”的另一实施方式可为“可加热的压延机”。原侧上已存在一些这样工作的机器,例如以电子照相式机器(复印机和激光打印机)的形式,其相应地可适配于本发明的方法。对于复印机,可例如为制备这样的具有在柔性基底上的经涂覆的颗粒的层例如探测层而提供具有所述经涂覆的颗粒的材料的墨盒。复印机的成像鼓(Bildtrommel)在此通过充电装置被静电式地充电,来自光源的光被原图(Vorlage)(正如在复印时那样,该原图绘制出待形成的所需结构)反射,并且通过例如透镜被照射在成像鼓

上,并由此通过用反射光消散电荷而在成像鼓上形成相应的图像区域。此时,具有经涂覆的颗粒的材料通过墨盒被施加在成像鼓上,并且被施加到通过支撑装置(Auflagevorrichtung)充电的基底上,其中所述基底可被引导通过成像鼓和反向辊。作为定影单元可提供加热辊,其例如在140-180°C下对材料进行烧结。根据本发明的烧结过程的所有材料均为静电活性的并且可从(调色)墨盒施加。甚至电极也可以这种方式来施加。

[0162] 对于柔性的基底,可通过线性的基底传输进行复印机模块(Kopierermodule)的适当布置。

[0163] 由此,(有机)层体系的制造和高效的生产可通过R2R方法(例如烧结级联(Sinterkaskade)中使基底多次穿行)来实施。

[0164] 相对于基于溶液的处理技术,根据本发明的用于探测器或太阳能电池的制备方法的优点得自于可以任意的量合成的材料粉末。在此,合成在各自的情况中准无损耗地进行并且粉末可任意长时间地储备。由此可更好地控制材料的使用并且开辟了处理的新的可能性。相比于手动的搅拌,使用超声波仪器来进行分散容许更均匀的、更精细的单晶或多晶粉末。可在施加优选有机的半导体涂层之前视觉地检查粉末的结晶度,因为例如在具有钙钛矿晶格结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体粉末的情况下是黑色的,而无定形的粉末则呈现黄色。

[0165] 使用这种方法制备的粉末容许特别厚的层的相对简单的处理,因为不产生由排出的溶剂导致的干裂。另外,由此产生健康和环境效益上的优势。通过利用冲头或辊进行处理,将材料损耗相对于如喷涂或旋涂的方法降至最低。通过冲头或辊的压力,可使制备的层的密度发生变化,这特别地对于X射线吸收层是有利的。相比于喷涂、旋涂或刮刀涂布可提高密度,因此对X射线的相同的吸收所需的层厚度更薄。这具有如下的优点,即甚至更低的电压也足以在元器件中产生相同的电场强度。

[0166] 本发明的其它方面涉及根据本发明的经涂覆的颗粒用于探测高能射线、特别地UV射线、伽马射线和/或X射线的用途,以及根据本发明的经涂覆的颗粒在太阳能电池中的用途。

[0167] 上述实施方式、设计和扩展,如果有用的话,容许彼此任意地组合。本发明的其它可能的设计、扩展和实施方式还包括没有明确提及的以上或以下关于实施例所描述的本发明的特征的组合。特别地,本领域技术人员还将个别方面作为改进或补充增加到本发明的各个基本形式中。

[0168] 接下来,将参考一些示例性的实施例来呈现本发明,然而这些实施例不限制本发明。

[0169] 根据第一示例性实施方式的示例性的包含钙钛矿晶体的经涂覆的颗粒或用钙钛矿涂覆的闪烁体的合成和层、例如探测层的形成的细节在下文被给出。

[0170] 为了制备由钙钛矿晶格形式的单晶或多晶材料构成的均匀粉末或为了以闪烁体的钙钛矿包覆物作为核和以至少一种(优选有机的)半导体作为包覆物用于形成X射线吸收剂的层,可如下来实施。优选地,所有材料和溶剂均在手套箱中或在适当的条件下清洁地并无氧地进行准备,同样,在这样的条件下进行所有的操作直至现成的可使用的材料混合物。

[0171] 通过将极性的第三溶剂例如甲醇添加到圆底烧瓶中,使相同的化学计量比例的起始原料卤化铅(II)和适合的卤化铵例如甲基碘化铵在20至22°C的室温下部分溶解。悬浮液状的混合物与深色(通常为黑色)的钙钛矿晶体的形成同时产生。通过超声波处理来完成钙

钛矿晶体的形成。由此产生了所得到的粉末的基本恒定的粒径。为了使仍在溶液中的材料的剩余物同样结晶,此时添加第四非极性溶剂例如二乙醚,其在超声波条件下导致在溶液中剩余的起始原料完全结晶成黑色的单晶或多晶颗粒。通过添加第四溶剂,获得了非常均匀的、由超声波制备的悬浮液,其迅速沉降并且非常适合于真空过滤。用研钵或震动球磨机对经干燥的滤液进行后处理以缩小粒径分布是不必要的,因为所产生的粉末足够均匀。产率为>99%,几乎定量。

[0172] 在制备由X射线吸收剂或闪烁体作为核、含单晶或多晶钙钛矿材料作为包覆物而构成的粉末的过程中,用于准备的基本步骤类似于上述示例性的方法。除形成钙钛矿晶格的初始原料之外,还将闪烁体颗粒例如 $Gd_2O_3:Tb$,例如以期望的1:1的质量比(基于产生的钙钛矿晶体的量),添加到圆底烧瓶中。

[0173] 由纯的钙钛矿晶体颗粒制备的粉末或涂覆有钙钛矿的闪烁体颗粒核作为起始原料用于包覆以至少一种、优选有机的、半导体。将(优选有机的)半导体(至少一种)溶解在第一溶剂(例如氯仿)中,并且使预先制备的颗粒分散于其中(可选地使用超声波)。随后,通过添加第二溶剂(例如二乙醚)使颗粒共同沉淀并且接下来进行分离。

[0174] 在添加溶剂时,立即开始形成经涂覆的颗粒,由此例如产生灰黑色的、在其成分上均质的颗粒混合物,其“灰度值”取决于闪烁体的含量。

[0175] 图12示出了示例性的根据本发明的探测器的电流电压特性与比较例的电流电压特性的比较,其中电压(以伏特计)相对于暗电流密度(以 mA/cm^2 计)在图中被绘制。比较例中的探测器的结构(线101至103)和实施例(线104)在层厚度、面积、在制造过程中的工艺参数方面如下:

[0176] 在比较例1中用线101(图上方)表示的探测器具有ITO作为下触头,接着是 $100\mu m$ 厚的经压制的钙钛矿层($CH_3NH_3PbI_3$),其通过 $100kg$ 的压力对 $75mm^2$ 的面积在 $120^\circ C$ 下压制15分钟来制备。随后 $300nm$ 厚的铝层作为上触头。

[0177] 通常,在压制过程中的温度例如在 $50^\circ C$ 和 $300^\circ C$ 之间、优选地在 $80^\circ C$ 和 $200^\circ C$ 之间。压制压力可例如在 $0.1-500MPa$ 之间、优选地在 1 至 $100MPa$ 之间选择。

[0178] 线102相关联的比较例2具有与对比例1相同的层结构,然而其中在ITO和钙钛矿层之间施加额外的 $100nm$ 厚的PEDOT:PSS层作为电子阻滞物。

[0179] 在图中线102相关联的比较例3中的结构对应于比较例2,其中在钙钛矿层和铝电极之间设置额外的 $360nm$ 厚的PCBM层作为空穴阻滞物。

[0180] 图下方的线104相关联的根据本发明的实施例1中的层结构对应于比较例2,其中具有经涂覆的钙钛矿颗粒(核-壳结构: $CH_3NH_3PbI_3$ 核,以1:2的重量比具有PCBM涂层,设置相同的厚度。核直径为约 $3-8\mu m$)的层代替钙钛矿层。

[0181] 比较例1至3和实施例1的样品的面积各自为 $10mm^2$ 。PEDOT:PSS夹层($\sim 100nm$ 厚)被旋涂至基底上,并且随后在 $200^\circ C$ 下被烘烤,PCBM在2巴下被喷涂($\sim 300nm$ 厚)。

[0182] 图12示出了实施例1的经改善的电流电压特性与比较例的电流电压特性的比较。

[0183] 通常可使用根据本发明的方法来实现迄今为止在 $60-800\mu m$ 之间的探测层。

[0184] 图13示出了作为电流I的实施例1的探测器对具有不同剂量率的X射线脉冲的响应。样品在此用 $70kV$ 的加速电压下的Siemens Megalix X射线管和 $3s$ 的脉冲持续时间下的 $2.5mm$ 铝过滤器来照射。阳极电流在 $1-300mA$ 之间变化,以形成不同的剂量率。

[0185] 测量表明,可实现对X射线敏感的探测器和在100毫秒的范围内的快速的元器件响应性能。

[0186] 图14示出了根据本发明的探测器的结果,其中与实施例1的探测器相比,不使用夹层,以更多地降低暗电流($>0.01\text{mA}/\text{cm}^2$)和潜在性地提高转换率。示出的是作为电压的函数的转换率CR。针对在不同的压制温度和 $10\text{mGy}/\text{s}$ 的照射剂量率下的三个样品的根据电压的转换率显示出根据本发明的探测器的优异的转换率。

[0187] 本发明提供包含钙钛矿晶体结构的单晶或多晶粉末,其中颗粒包含这样的核,所述核具有钙钛矿晶体或包含闪烁体和钙钛矿晶体(例如以具有钙钛矿晶体壳的闪烁体核的形式),并且所述颗粒具有由至少一种、优选有机的、半导体组成的涂层(包覆物)。这种粉末可以较厚的层(例如 $10\text{--}1000\mu\text{m}$)用于X射线探测和以较薄的层(例如 $<500\text{nm}$)用于太阳能电池中的应用。迄今为止的用于沉积针对在太阳能电池或探测器例如X射线探测器中应用的钙钛矿多晶层的方法均为基于溶剂的。在干燥过程中才在基底上形成结构并且不容许制备较厚的层。

[0188] 此外,通过用至少一种、优选有机的、半导体来涂覆或包覆单晶或多晶的钙钛矿颗粒或涂覆或包覆以钙钛矿包壳的闪烁体,可实现暗电流的显著降低。

[0189] 另外,描述了借助于所述粉末通过无溶剂的烧结工艺(“软烧结”)的探测器如X射线探测器或X射线敏感的二极管的制备。所述粉末适用于在X射线探测器中的应用并且容许从具有由(优选有机的)半导体组成的涂层的单晶或多晶钙钛矿粉末或从具有所述涂层的用单晶或多晶钙钛矿包覆的X射线吸收剂制备较厚的吸收剂层(例如 $0.5\text{--}1000\mu\text{m}$)。在钙钛矿晶格层中结晶的材料除可见光和X射线的吸收之外还呈现出所产生的载流子对的良好导电性和最高达 $50\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的高的移动性。

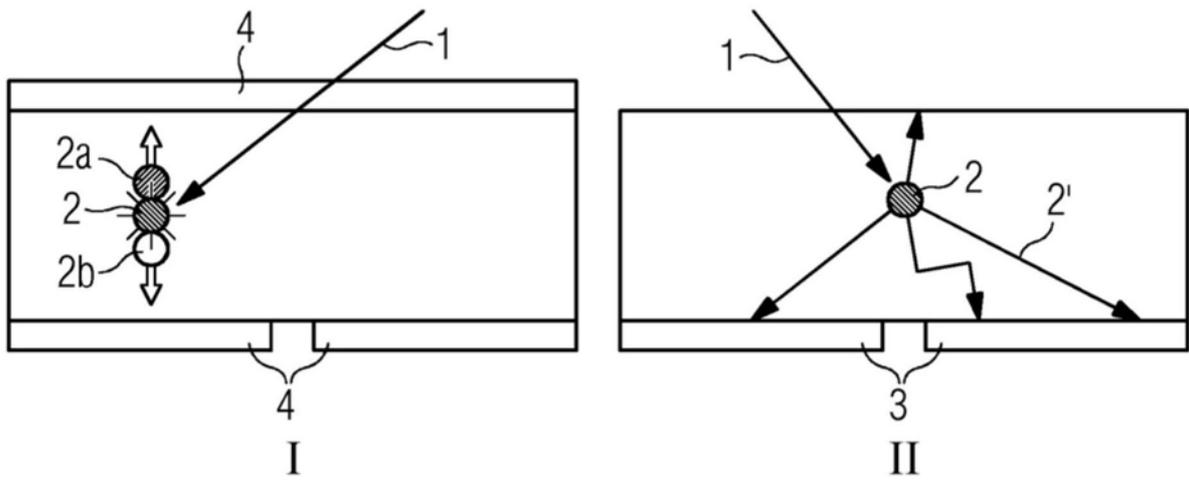


图1

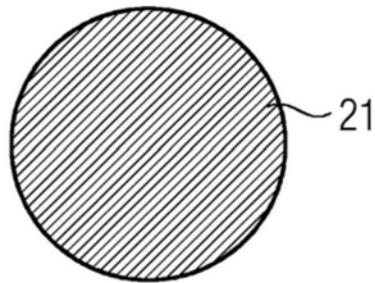


图2

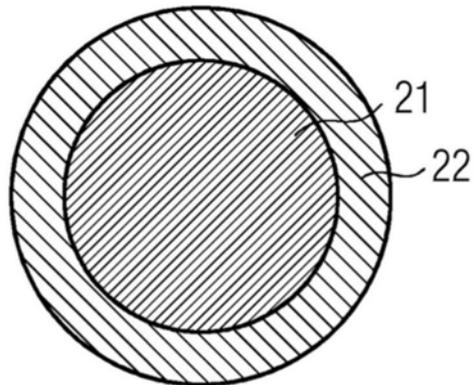


图3

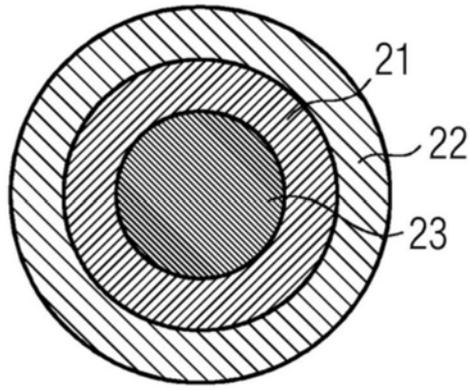


图4

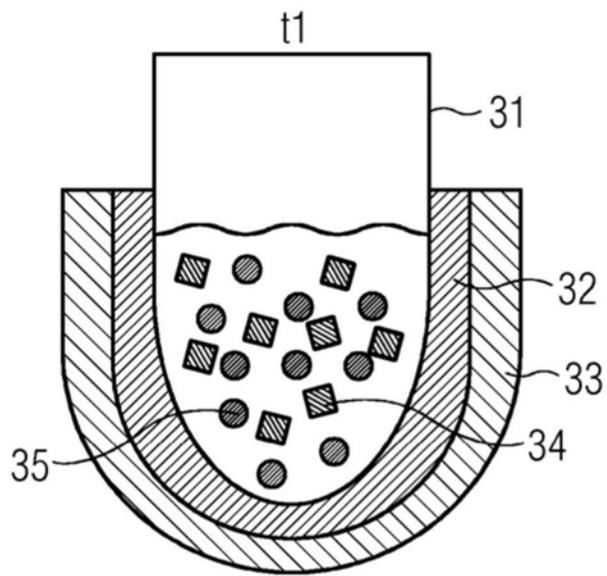


图5

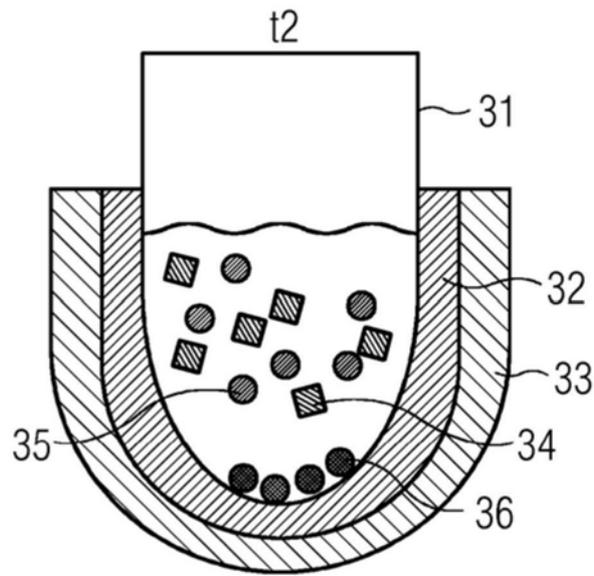


图6

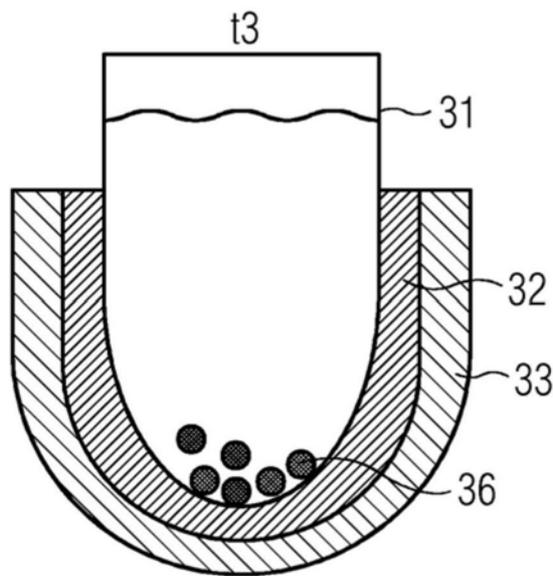


图7

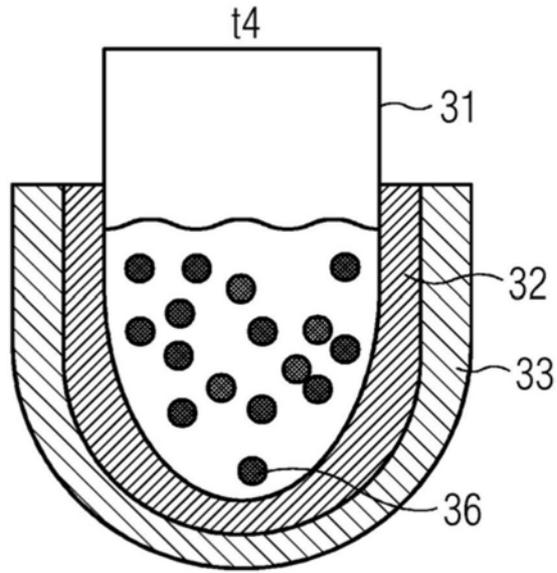


图8

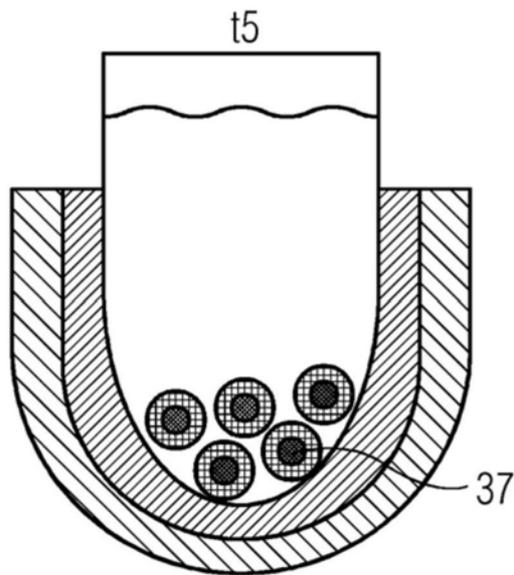


图9

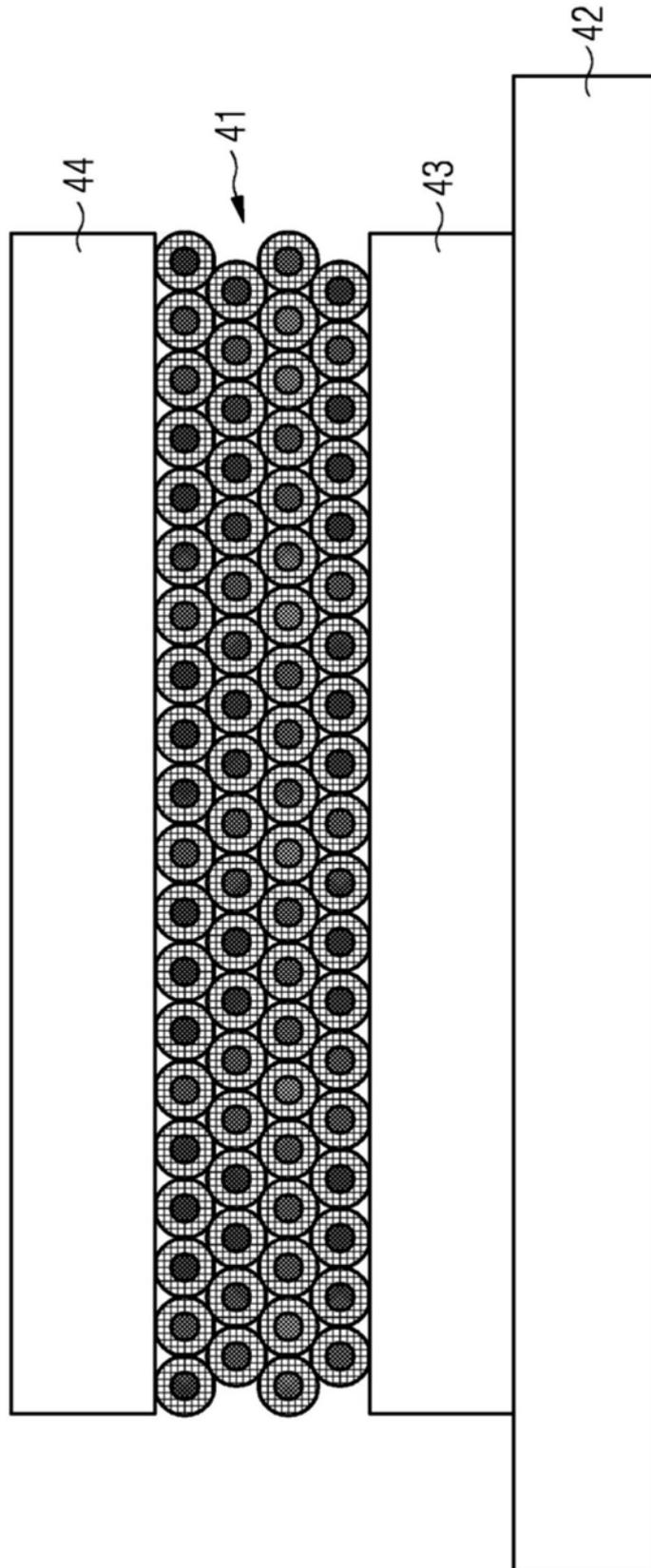


图10

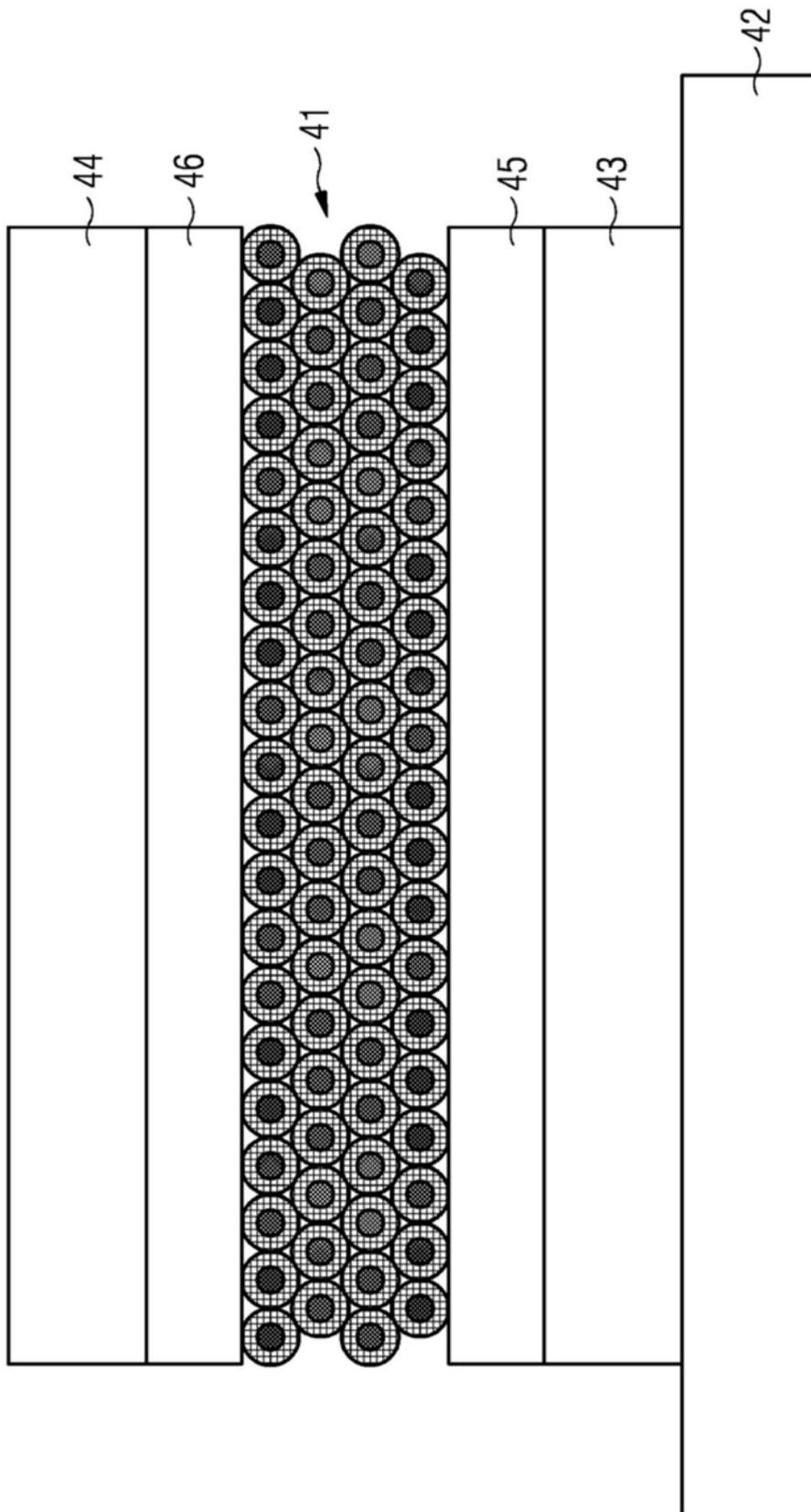


图11

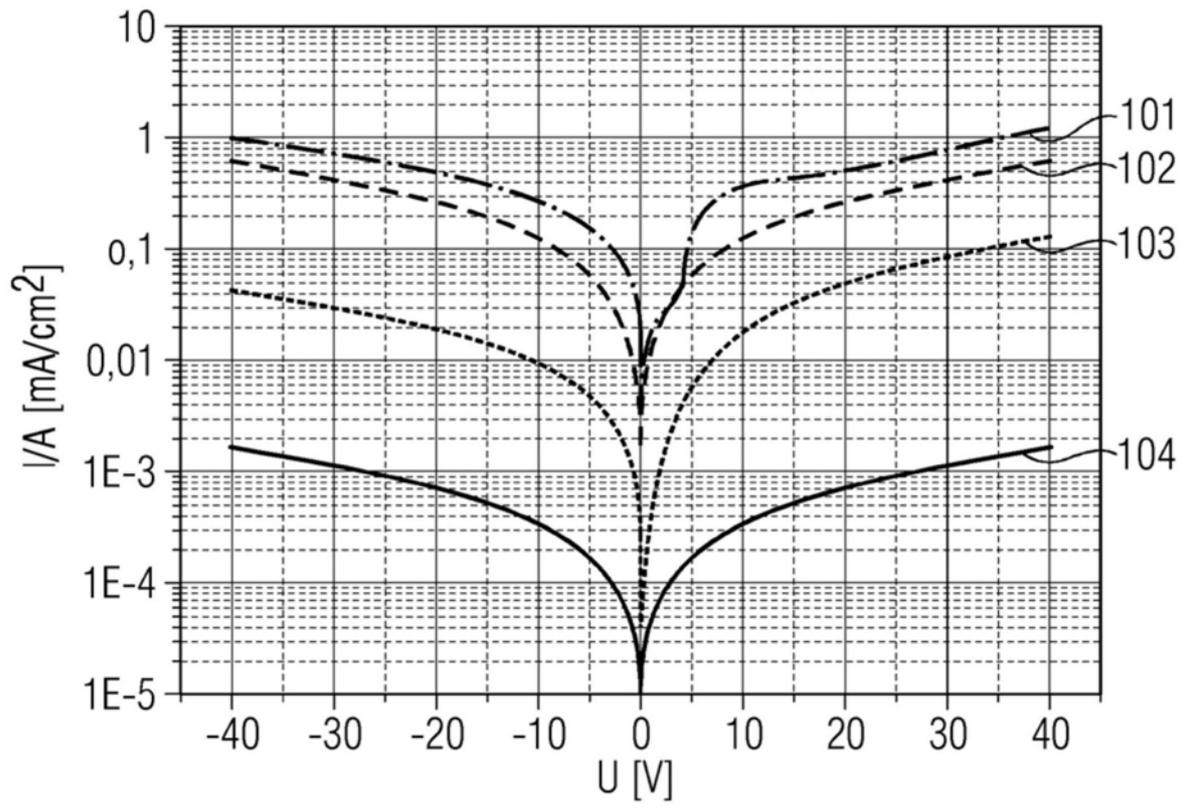


图12

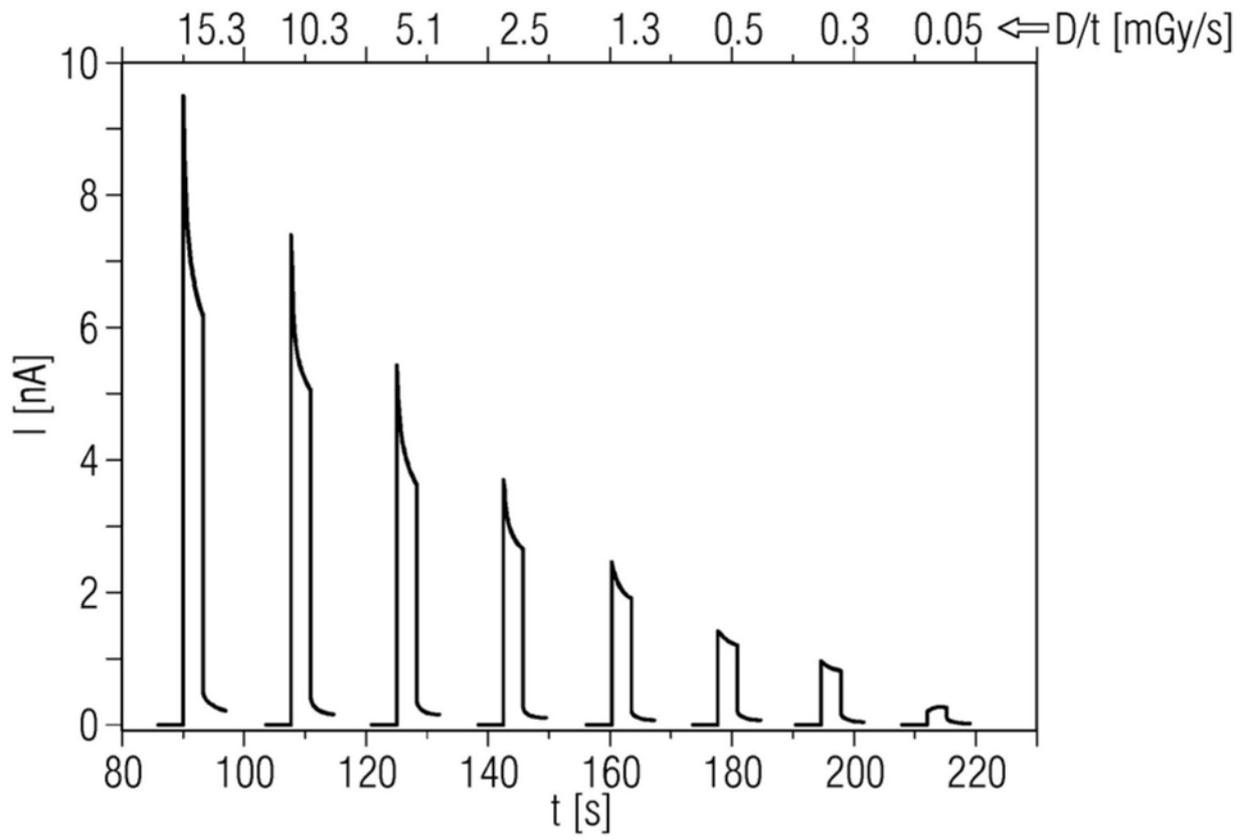


图13

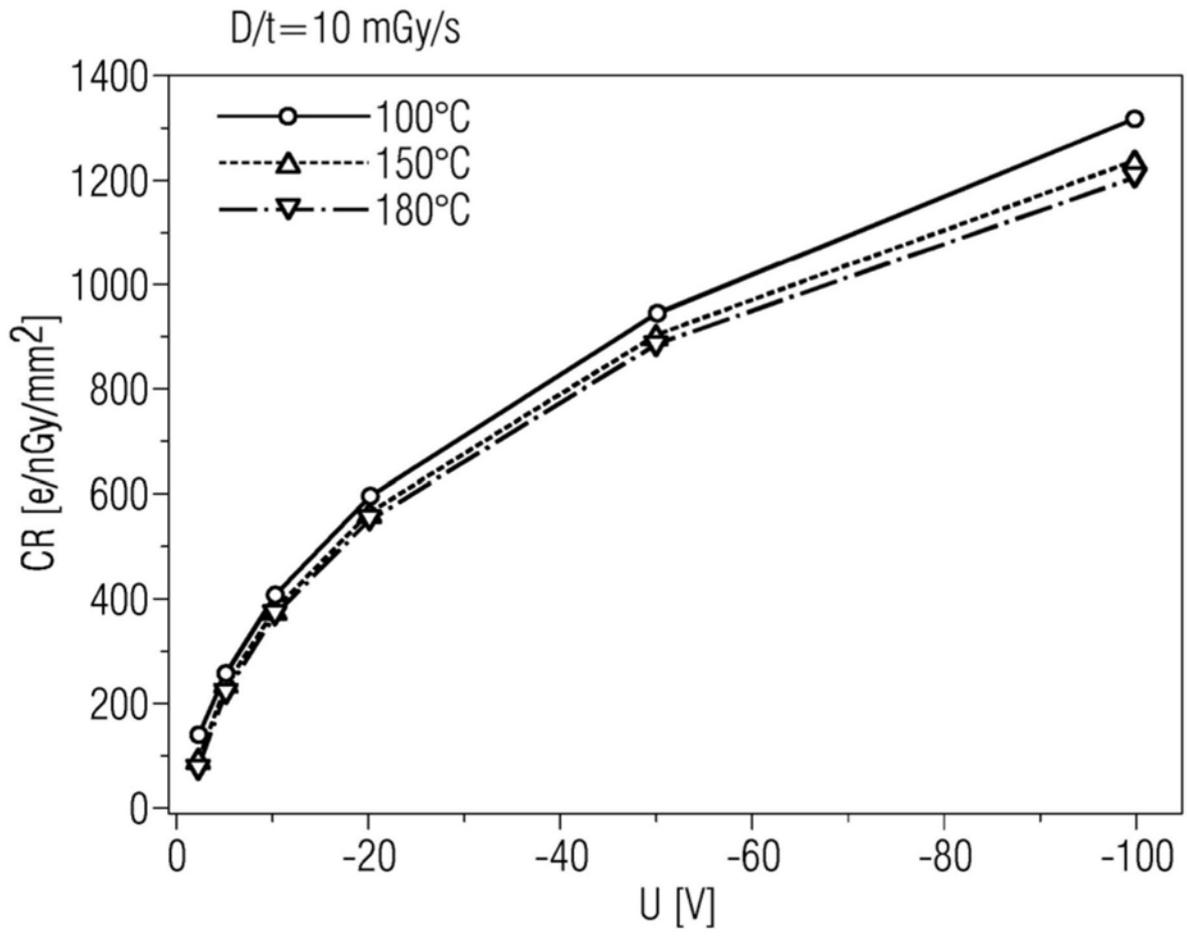


图14