



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111933803 A

(43) 申请公布日 2020.11.13

(21) 申请号 202010842131.X

(22) 申请日 2020.08.20

(71) 申请人 西安电子科技大学

地址 710071 陕西省西安市太白南路2号

(72) 发明人 常晶晶 林珍华 赵鹏 苏杰

欧阳晓平 郝跃

(74) 专利代理机构 陕西电子工业专利中心

61205

代理人 王品华

(51) Int. Cl.

H01L 51/42 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

H01L 51/48 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

基于二维钙钛矿单晶的核辐射探测器及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于二维钙钛矿单晶的核辐射探测器及制备方法,主要解决现有技术载流子迁移率低,暗电流大和电荷传输性能差的问题,其自下而上依次包括前电极(1)、钙钛矿吸收层(2)、背电极(3)。该钙钛矿吸收层采用厚度为1~10mm的二维钙钛矿单晶A₂B_{n-1}C_nX_{3n+1},其中A是苄胺、苯乙基胺、C₄H₉NH₃、C₄H₁₂N₂、C₃H₇NH₃或C₈H₁₂N中的一种或几种,B是CH₃NH₃、CH(NH₂)₂、Cs或Rb中的一种或几种,C是Pb、Sn或Ge中的一种或几种,X是Cl、Br或I,n在1~3之间。本发明降低了暗电流,提高了载流子迁移率、寿命和核辐射探测器的灵敏度,可用于核工业领域的环境监测。

背电极	3
钙钛矿吸收层	2
前电极	1

1. 一种基于二维钙钛矿单晶的核辐射探测器,自下而上包括前电极(1)、钙钛矿吸收层(2)和背电极(3),其特征在于,钙钛矿吸收层(2)采用厚度为1~10mm的二维钙钛矿单晶;

所述二维钙钛矿单晶为 $A_2B_{n-1}C_nX_{3n+1}$,其中A是苜胺、苜乙基胺PEA、 $C_4H_9NH_3$ 、 $C_4H_{12}N_2$ 、 $C_3H_7NH_3$ 或 $C_8H_{12}N$ 中的一种或几种,B是 CH_3NH_3 、 $CH(NH_2)_2$ 、Cs或Rb中的一种或几种,C是Pb、Sn或Ge中的一种或几种,X是Cl、Br或I,n在1~3之间。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,前电极(1)是金、银、铜、镍、石墨烯、纳米碳管或碳电极中的任意一种,厚度为100~800nm。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,背电极(3)是金、银、铜、镍、石墨烯、纳米碳管或碳电极中的任意一种,厚度为100~800nm。

4. 一种基于二维钙钛矿单晶的核辐射探测器制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 配制二维钙钛矿前驱体溶液:

将AX、BX、 CX_2 按摩尔比2:(n-1):n溶于10~200ml相应的有机溶剂中,n在1~3之间,并在20~80摄氏度的条件下搅拌至完全溶解,得到二维钙钛矿前驱体溶液;

2) 生长二维钙钛矿晶体:

将制备好的二维钙钛矿前驱体溶液放置在烘箱中,采用降温生长法或逆温生长法或反溶剂生长法,生长出二维钙钛矿晶体;

3) 在二维钙钛矿晶体的上表面蒸镀前电极:

将二维钙钛矿晶体上表面向下,放置于真空镀膜仪的掩膜版中,再将电极材料靶材放入真空镀膜仪的蒸发舟中,并将真空镀膜仪腔室的真空度抽至 10^{-4} ~ 10^{-5} Pa,在二维钙钛矿晶体的上表面蒸镀前电极;

4) 在二维钙钛矿晶体的下表面蒸镀背电极:

将二维钙钛矿晶体下表面向下,放置于真空镀膜仪的掩膜版中,再将电极材料靶材放入真空镀膜仪的蒸发舟中,并将真空镀膜仪腔室的真空度抽至 10^{-4} ~ 10^{-5} Pa,在二维钙钛矿晶体的下表面蒸镀背电极,完成核辐射探测器的制备。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,2)中烘箱的温度设置为20~150摄氏度,且二维钙钛矿前驱体溶液放置在烘箱中的时间为1~50天。

6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,2)中采用降温生长法生长二维钙钛矿单晶的工艺条件是:将装有二维钙钛矿前驱体溶液的样品瓶放置于初始温度为70~150摄氏度的烘箱中,将烘箱温度以2~50摄氏度/天的速率降低至20~50摄氏度,生长出二维钙钛矿单晶。

7. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,2)中采用逆温生长法生长二维钙钛矿单晶的工艺条件是:将装有二维钙钛矿前驱体溶液的样品瓶放置于初始温度为25~50摄氏度的烘箱中,将烘箱温度以2~50摄氏度/天的速率提高至70~150摄氏度,生长出二维钙钛矿单晶。

8. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,2)中采用反溶剂生长法生长二维钙钛矿单晶的工艺条件是:将盛有二维钙钛矿前驱体溶液的样品瓶保持开口状态,并放到封闭的装有反溶剂的封闭容器内,然后放入温度恒定为25~70摄氏度的烘箱中静置1~10天,使反溶剂不断扩散到前驱体溶液中,随之生长出二维钙钛矿单晶。

9. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,3)和4)中的电极材料靶材是纯度为99.9%

以上的金、银、铜、镍、石墨烯、纳米碳管或碳电极中的任意一种。

基于二维钙钛矿单晶的核辐射探测器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体器件技术领域,具体涉及一种核辐射探测器,可用于核工业的环境监测。

背景技术

[0002] 核辐射探测器主要分为气体探测器、闪烁体探测器、半导体探测器三种类型。气体探测器的原理是,被高能射线粒子电离的气体分子在外加高压下产生脉冲电流,其缺点是只能检测高能射线粒子的数量,不能分辨高能射线粒子的能量。闪烁体探测器将高能射线粒子转化为可见光,再通过光电二极管将可见光转化为电信号,其缺点是发光衰减时间长,光子产生率低。

[0003] 为了解决上述缺点,半导体探测器应运而生,半导体探测器直接将高能射线粒子转化为电信号。近年来,钙钛矿核辐射探测器在制备方法、器件结构和探测灵敏度上都有了显著提升,其结构包括前电极、钙钛矿层、背电极。但是传统的钙钛矿层的载流子寿命短,迁移率低,缺陷多,暗电流大,限制了钙钛矿核辐射探测器的应用。

[0004] 暨南大学在其申请的专利文献“一种钙钛矿单晶X射线探测器及其制备方法”(申请号:201910066171.7申请公开号:CN 109873080 A)中公布了一种钙钛矿单晶X射线探测器的制备方法。该方法采用 $(\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2)_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}(\text{I}_y\text{Br}_{1-y})_3$ 作为X射线吸收层,采用金作为两侧金属电极。该方法存在载流子迁移率和寿命低、钙钛矿缺陷多、暗电流大,导致探测灵敏度较低。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对上述现有的不足,提出一种基于二维钙钛矿单晶的核辐射探测器及其制备方法,以提高载流子寿命和迁移率、减少钙钛矿缺陷、降低暗电流,从而提高探测器的灵敏度。

[0006] 为实现上述目的,本发明基于二维钙钛矿单晶的核辐射探测器,自下而上包括前电极1、钙钛矿吸收层2和背电极3,其特征在于,钙钛矿吸收层2采用厚度为1~10mm的二维钙钛矿单晶;

[0007] 所述二维钙钛矿单晶为 $\text{A}_2\text{B}_{n-1}\text{C}_n\text{X}_{3n+1}$,其中A是苄胺、苯乙基胺PEA、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3$ 或 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}$ 中的一种或几种,B是 CH_3NH_3 、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ 、Cs或Rb中的一种或几种,C是Pb、Sn或Ge中的一种或几种,X是Cl、Br或I,n在1~3之间。

[0008] 进一步,所述前电极1是金、银、铜、镍、石墨烯、纳米碳管或碳电极中的任意一种,厚度为100~800nm。

[0009] 进一步,所述背电极3是金、银、铜、镍、石墨烯、纳米碳管或碳电极中的任意一种,厚度为100~800nm。

[0010] 为实现上述目的,本发明制备一种基于二维钙钛矿单晶的核辐射探测器的方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0011] 1) 配制二维钙钛矿前驱体溶液:

[0012] 将AX、BX、CX₂按摩尔比2:(n-1):n溶于10~200ml相应的有机溶剂中,n在1~3之间,并在20~80摄氏度的条件下搅拌至完全溶解,得到二维钙钛矿前驱体溶液;

[0013] 2) 生长二维钙钛矿晶体:

[0014] 将制备好的二维钙钛矿前驱体溶液放置在烘箱中,采用降温生长法或逆温生长法或反溶剂生长法,生长出二维钙钛矿晶体;

[0015] 3) 在二维钙钛矿晶体的上表面蒸镀前电极:

[0016] 将二维钙钛矿晶体上表面向下,放置于真空镀膜仪的掩膜版中,再将电极材料靶材放入真空镀膜仪的蒸发舟中,并将真空镀膜仪腔室的真空度抽至 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa,在二维钙钛矿晶体的上表面蒸镀前电极;

[0017] 4) 在二维钙钛矿晶体的下表面蒸镀背电极:

[0018] 将二维钙钛矿晶体下表面向下,放置于真空镀膜仪的掩膜版中,再将电极材料靶材放入真空镀膜仪的蒸发舟中,并将真空镀膜仪腔室的真空度抽至 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa,在二维钙钛矿晶体的下表面蒸镀背电极,完成核辐射探测器的制备。

[0019] 与现有技术相比,本发明由于采用二维钙钛矿作为核辐射吸收层,具有如下优点:

[0020] 第一,提高了载流子寿命和迁移率、降低了暗电流、减少了陷阱和缺陷,提高了核辐射探测器的灵敏度。

[0021] 第二,调节了禁带宽度,提高了激子扩散长度,改善了电荷传输性能,提高了核辐射探测器的电学性能。

[0022] 第三,应用广泛,即可以用来探测alpha粒子、X射线、 γ 射线和 β 射线,且响应迅速,性能稳定。

附图说明

[0023] 图1为本发明核辐射探测器的结构图。

[0024] 图2为本发明制备辐射探测器的流程图。

具体实施方式

[0025] 以下结合附图对本发明做进一步详细说明。

[0026] 参照图1,本发明核辐射探测器的结构,包括前电极1、钙钛矿吸收层2、背电极3。其中:

[0027] 所述前电极1采用金、银、铜、镍、石墨烯、纳米碳管或碳电极中的任意一种,厚度为100~800nm;

[0028] 所述二维钙钛矿层2位于前电极1上,其采用厚度为1~10mm的二维钙钛矿单晶 $A_2B_{n-1}C_nX_{3n+1}$,其中A是苜胺、苜基胺PEA、 $C_4H_9NH_3$ 、 $C_4H_{12}N_2$ 、 $C_3H_7NH_3$ 或 $C_8H_{12}N$ 中的一种或几种,B是 CH_3NH_3 、 $CH(NH_2)_2$ 、Cs或Rb中的一种或几种,C是Pb、Sn或Ge中的一种或几种,X是Cl、Br或I,n在1~3之间,用于提升载流子寿命和迁移率、降低暗电流、减少陷阱和缺陷,调节禁带宽度,提高激子扩散长度,改善电荷传输特性,提升核辐射探测器的性能,

[0029] 所述背电极3位于二维钙钛矿层2上,其采用金、银、铜、镍、石墨烯、纳米碳管或碳电极中的任意一种,厚度为100~800nm。

[0030] 参照图2,本发明制备基于二维钙钛矿单晶的核辐射探测器的方法,给出如下三个实施例。

[0031] 实施例1:制备前电极采用金,二维钙钛矿吸收层采用 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$,背电极采用金的核辐射探测器

[0032] 步骤1,制备 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 溶液和氯苯反溶剂溶液。

[0033] 1.1) 将36.7克的溴化铅 PbBr_2 和28克的丙基溴化胺 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{Br}$ 添加到100毫升的二甲基甲酰胺溶剂中,在室温下搅拌24小时,得到 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 溶液;

[0034] 1.2) 将100毫升氯苯溶剂添加到广口瓶中,得到氯苯反溶剂溶液。

[0035] 步骤2,生长 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 单晶。

[0036] 将装有 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 溶液的样品瓶放置在装有氯苯溶液的广口瓶中,然后将广口瓶放置于恒温25摄氏度的烘箱中并静置48小时,使氯苯反溶剂不断扩散进 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 溶液中,生长出 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 单晶。

[0037] 步骤3,制备前电极。

[0038] 3.1) 将 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 单晶上表面向下放置于真空镀膜仪腔室的掩膜版中,并将纯度99.9%以上的金放入真空镀膜仪的蒸发舟中;

[0039] 3.2) 将真空镀膜仪腔室真空度抽至 10^{-4}Pa 以下,以 1.8Å/s 的速率将金蒸镀于 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 单晶上表面,得到前电极。

[0040] 步骤4,制备背电极。

[0041] 4.1) 将制备好前电极的 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 单晶下表面向下放置于真空镀膜仪的掩膜版中,并将纯度99.9%以上的金放入真空镀膜仪的蒸发舟中;

[0042] 4.2) 将真空镀膜仪腔室的真空度抽至 10^{-4}Pa 以下,以 1.8Å/s 的速率将金蒸镀于 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 单晶下表面,得到背电极,完成核辐射探测器的制备。

[0043] 实施例2:制备前电极采用银,二维钙钛矿吸收层采用 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$,背电极采用银的核辐射探测器。

[0044] 步骤一,将49.8克的苯乙基碘化胺PEAI和46.1克碘化铅溶于100毫升的丁内脂溶剂中,在室温下搅拌24小时,得到 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 溶液。

[0045] 步骤二,将制备好的 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 溶液放置于烘箱中,将烘箱的初始温度设置为80摄氏度,然后以1摄氏度/小时的速率,将温度冷却至30摄氏度,生长出 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 单晶。

[0046] 步骤三,制备前电极。

[0047] 首先,将 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 单晶上表面向下放置于真空镀膜仪腔室的掩膜版中,并将纯度99.9%以上的银放入真空镀膜仪的蒸发舟中;然后,将真空镀膜仪腔室真空度抽至 10^{-4}Pa 以下,以 1.8Å/s 的速率将银蒸镀于 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 单晶上表面,得到前电极。

[0048] 步骤四,制备背电极。

[0049] 首先,将制备好前电极的 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 单晶下表面向下放置于真空镀膜仪腔室的掩膜版中,并将纯度99.9%以上的银放入真空镀膜仪的蒸发舟中;然后,将真空镀膜仪腔室真空度抽至 10^{-4}Pa 以下,以 1.8Å/s 的速率将银蒸镀于 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 单晶下表面,得到背电极,完成核辐射探测器的制备。

[0050] 实施例3:制备前电极采用镍,二维钙钛矿层采用 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$,背电极采用镍的核辐射探测器

[0051] 步骤A, $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 溶液。

[0052] 将40.2克的丁基碘化胺 $C_4H_9NH_3I$ 、15.9克的甲基碘化胺 CH_3NH_3PbI 和92.2克的碘化铅溶于100毫升的二甲基甲酰胺溶剂中,在室温下搅拌20小时,得到 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 溶液。

[0053] 步骤B,生长出 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 单晶。

[0054] 将制备好的 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 溶液放置于烘箱中,将烘箱的初始温度设置为30摄氏度,然后以2摄氏度/天的速率,将温度升高至90摄氏度,生长出 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 单晶。

[0055] 步骤C,制备前电极。

[0056] 首先,将 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 单晶上表面向下放置于真空镀膜仪腔室的掩膜版中,并将纯度99.9%以上的镍放入真空镀膜仪的蒸发舟中;

[0057] 然后,将真空镀膜仪腔室真空度抽至 $10^{-4}Pa$ 以下,以 $1.6\text{Å}/s$ 的速率将镍蒸镀于 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 单晶上表面,得到前电极。

[0058] 步骤D,制备背电极。

[0059] 首先,将 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 单晶下表面向下放置于真空镀膜仪腔室的掩膜版中,并将纯度99.9%以上的镍放入真空镀膜仪的蒸发舟中;

[0060] 然后,将真空镀膜仪腔室真空度抽至 $10^{-4}Pa$ 以下,以 $1.6\text{Å}/s$ 的速率将镍蒸镀于 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ 单晶下表面,得到背电极,完成核辐射探测器的制备。

[0061] 以上描述仅是本发明的三个具体实例,并未构成对本发明的任何限制,显然对于本领域的专业人员来说,在了解了本发明内容的原理后,都可能在不背离本发明原理、结构的情况下,进行形式和细节上的各种修改和改变,例如,除了上述三个实施例中所用的材料,对于二维钙钛矿 $A_2B_{n-1}C_nX_{3n+1}$,A还包括为苄胺、 $C_4H_{12}N_2$ 、或 $C_8H_{12}N$ 中的一种或几种,B还包括 $CH(NH_2)_2$ 、Cs或Rb中的一种或几种,C还包括Sn或Ge中的一种或几种,X还包括Cl;前电极和背电极还包括铜、石墨烯、纳米碳管或碳电极中的任意一种。但是这些基于本发明的思想的修正和改变仍在本发明的权利要求保护范围之内。

背电极	3
钙钛矿吸收层	2
前电极	1

图1

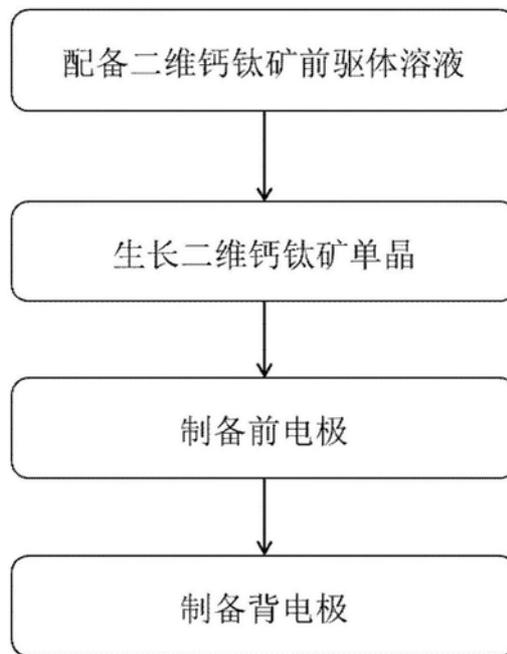


图2