

(19) 国家知识产权局



## (12) 发明专利申请



杨双

(10) 申请公布号 CN 120711979 A

(43) 申请公布日 2025.09.26

(21) 申请号 202510671181.9

(22) 申请日 2025.05.23

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

(72) 发明人 杨双 李亚璐 侯宇 杨化桂

(74) 专利代理机构 上海申浩律师事务所 31280

专利代理师 赵青

(51) Int. Cl.

H10K 71/00 (2023.01)

H10K 85/50 (2023.01)

H10K 85/10 (2023.01)

H10K 30/60 (2023.01)

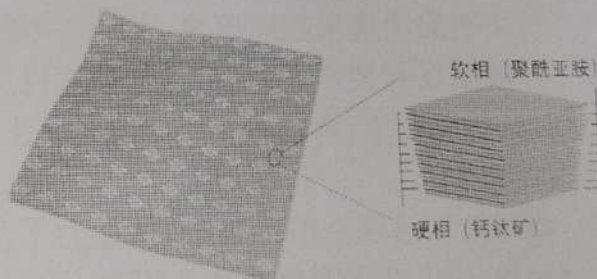
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

### (54) 发明名称

一种基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法：将干燥后基底用紫外臭氧处理，将聚合物与钙钛矿混合溶液变成气溶胶液滴，利用喷涂法将上述气溶胶液滴沉积在干燥后基底上，反复沉积多次，从基底上取下薄膜，利用双源共蒸镀法沉积横向对电极，获得基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器。本发明提供的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器，可应用于极限弯曲条件下的X射线探测以及可穿戴动态检测，方法操作简单，可重复性高，可拓展到大面积器件。





# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120711979 A

(43) 申请公布日 2025. 09. 26

(21) 申请号 202510671181.9

(22) 申请日 2025.05.23

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

(72) 发明人 杨双 李亚璐 侯宇 杨化桂

(74) 专利代理机构 上海申浩律师事务所 31280

专利代理师 赵青

(51) Int. Cl.

H10K 71/00 (2023.01)

H10K 85/50 (2023.01)

H10K 85/10 (2023.01)

H10K 30/60 (2023.01)

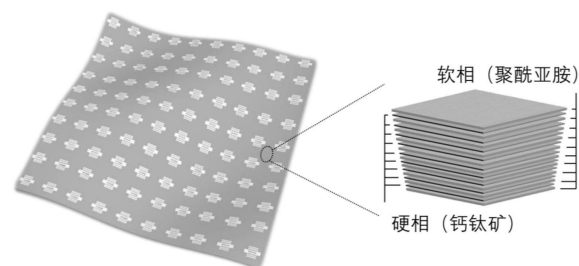
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

## (54) 发明名称

一种基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法:将干燥后基底用紫外臭氧处理,将聚合物与钙钛矿混合溶液变成气溶胶液滴,利用喷涂法将上述气溶胶液滴沉积在干燥后基底上,反复沉积多次,从基底上取下薄膜,利用双源共蒸镀法沉积横向对电极,获得基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器。本发明提供的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器,可应用于极限弯曲条件下的X射线探测以及可穿戴动态检测,方法操作简单,可重复性高,可拓展到大面积器件。



1. 一种基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将钙钛矿储存溶液、固体质量分数为5~20%的聚合物储存液混合,得到钙钛矿质量分数为1~90%的聚合物与钙钛矿混合溶液;

将干燥后基底用紫外臭氧处理,将钙钛矿质量分数为1~90%的聚合物与钙钛矿混合溶液变成气溶胶液滴,利用喷涂法将上述气溶胶液滴沉积在干燥后基底上,反复沉积多次,从基底上取下薄膜,利用双源共蒸镀法沉积横向对电极,获得基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器;

所述聚合物选自聚酰亚胺、聚乙烯吡咯烷酮;

所述钙钛矿选自 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 、 $\text{CsPbBr}_3$ 、 $\text{Cs}_x\text{FA}_y\text{MA}_{1-x-y}\text{PbI}_z\text{Br}_{3-z}$ 、 $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$ 、 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$ 、 $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$ 、 $\text{CsPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ,三元钙钛矿x数值范围为0~1,y数值范围为0~1,z数值范围为0~3,二元钙钛矿x数值范围为0~1,y数值范围为0~3,一元钙钛矿x数值范围为0~3。

2. 根据权利要求1所述的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法,其特征在于,所述聚合物储存液的制备方法如下:

将聚酰亚胺母液中加入DMF,充分搅拌,获得固体质量分数为5~20%的聚合物储存液。

3. 根据权利要求1所述的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法,其特征在于,所述干燥后基底的制备步骤如下:将基底依次用去离子水、丙酮、乙醇反复超声清洗至少三次,干燥,获得干燥后基底;

所述基底选自玻璃基底、银基底、铜基底。

4. 根据权利要求1所述的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法,其特征在于,所述将钙钛矿质量分数为1~90%的聚合物与钙钛矿混合溶液变成气溶胶液滴,使用超声波雾化器,功率为10~100W;

所述喷涂法选自超声喷涂、压缩空气喷涂。

5. 根据权利要求1所述的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法,其特征在于,所述利用喷涂法将上述气溶胶液滴沉积在干燥后基底上,反复沉积多次的步骤如下:

将气溶胶液滴在0.5~1 psi的压力下以空气为载气被输送到喷嘴,喷头按程序以5~20  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度在干燥后基底上移动,设定:高度为20~50 mm,基底温度为100~150  $^{\circ}\text{C}$ ,流速为10~30  $\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$ ,喷涂一次;在温度为100~150  $^{\circ}\text{C}$ 的条件下退火再进行下一个循环,逐层沉积多次。

6. 根据权利要求1所述的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法,其特征在于,所述电极材料为银、金、铝、铜、铬中的至少一种,厚度为5~300 nm;

所述对电极间距为50~200  $\mu\text{m}$ ,电极宽度为0.5~2 mm。

7. 根据权利要求1所述的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法,其特征在于,所述 $\text{CsPbBr}_3$ 钙钛矿储存溶液的制备步骤如下:将摩尔比为1:1的溴化铯、溴化铅溶于DMF和DMSO溶液中,DMF和DMSO的体积比为7:3,获得浓度为0.05~2 mol/L的 $\text{CsPbBr}_3$ 钙钛矿储存溶液。

8. 根据权利要求1所述的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备

方法,其特征在于,所述MAPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液的制备步骤如下:

将摩尔比为1:1的甲基溴化铵、溴化铅溶于DMSO中,获得浓度为0.05~2 mol/L的MAPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液。

9.根据权利要求1所述的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法,其特征在于,所述FAPbI<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液的制备步骤如下:

将摩尔比为1:1的甲脒氢碘酸盐、碘化铅溶于DMF和DMSO溶液中,DMF和DMSO的体积比为4:1,获得浓度为0.05~2 mol/L的FAPbI<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液。

10.一种权利要求1至9任一项所述方法制备的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器在制备可穿戴传感器、软机器人、植入式器件中的应用。

## 一种基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于探测器技术领域,具体地说,涉及一种基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法。

### 背景技术

[0002] 柔软、轻质、性能稳定的半导体是下一代柔性电子器件的基石,可作为可穿戴传感器、软机器人和植入式器件的重要平台。具有固有柔性的有机材料已被公认为特别适用于柔性器件,但其电子性能往往因跳变传输行为而不尽如人意。相反,无机半导体,如砷化镓和硅可以实现较长的载流子扩散长度,但其离子或共价性质使其具有固有的脆性,在结构变形时容易断裂。因此,在大多数现有材料中,机械灵活性和电子特性之间存在着根本性的权衡。

[0003] 钙钛矿是一种新兴的半导体材料,具有高吸收系数、长载流子扩散长度、可调带隙和缺陷容忍等特性,在过去十年中彻底改变了太阳能电池、发光二极管和辐射探测器等光电子研究领域。与必须采用蒸汽或真空处理工艺的传统半导体不同,溶液法制造钙钛矿提供了一条将这些脆性材料与软性有机物相结合以获得适度灵活性的技术路线。在可弯曲衬底材料上沉积钙钛矿薄膜是制备钙钛矿柔性器件的主流方法。然而,这些器件仍然存在弯曲耐受性差和分层问题。近年来,人们提出了一些化学和物理方法,包括分子交联、界面强化、钙钛矿成分工程、聚合物共混和纳米结构图案化,以尽量减少包晶薄膜的机械疲劳。然而,作为柔性电子应用的先决条件,传输电荷和消散机械应力的能力在典型的复合结构中并不容易实现,从而在机械变形和角度变化的情况下提供稳定的输出信号。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法。

[0005] 本发明的另一个目的是提供一种所述方法制备的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器在制备可穿戴传感器、软机器人、植入式器件中的应用。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 本发明的第一方面,提供了一种基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 将钙钛矿储存溶液、固体质量分数为5~20% (优选为15%) 的聚合物储存液混合,得到钙钛矿质量分数为1~90% (优选为10%、30%、40%、50%、65%、80%、85%、90%) 的聚合物与钙钛矿混合溶液;

[0009] 将干燥后基底用紫外臭氧处理(10~30min,优选为15 min),将钙钛矿质量分数为1~90% (优选为10%、30%、40%、50%、65%、80%、85%、90%) 的聚合物与钙钛矿混合溶液变成气溶胶液滴,利用喷涂法将上述气溶胶液滴沉积在干燥后基底上,反复沉积多次(1~1000次,优选

为15次),从基底上取下薄膜,利用双源共蒸镀膜法(通过真空蒸发镀膜仪完成,需要控制加热电流为100~130A,优选为120 A,蒸镀时间为20~60min,优选为30 min)沉积横向对电极,获得基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器。

[0010] 所述聚合物储存液的制备方法如下:

[0011] 将聚酰亚胺母液中加入DMF,充分搅拌(优选为6h),获得固体质量分数为5~20%(优选为15%)的聚合物储存液。

[0012] 所述钙钛矿选自 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ )、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  ( $\text{MAPbBr}_3$ )、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  ( $\text{FAPbI}_3$ )、 $\text{CsPbBr}_3$ 、 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{MA}_{1-x-y}\text{PbI}_z\text{Br}_{3-z}$ 、 $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$ 、 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$ 、 $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_y\text{Br}_{3-y}$ 、 $\text{CsPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ 、 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 等,三元钙钛矿x数值范围为0~1,y数值范围为0~1,z数值范围为0~3,二元钙钛矿x数值范围为0~1,y数值范围为0~3,一元钙钛矿x数值范围为0~3。

[0013] 所述聚合物选自聚酰亚胺、聚乙烯吡咯烷酮等。

[0014] 所述干燥后基底的制备步骤如下:将基底依次用去离子水、丙酮、乙醇反复超声清洗至少三次,干燥,获得干燥后基底。

[0015] 所述基底选自玻璃基底、银基底、铜基底等任何材质和形状的基底。

[0016] 所述将钙钛矿质量分数为1~90%(优选为10%、30%、40%、50%、65%、80%、85%、90%)的聚合物与钙钛矿混合溶液变成气溶胶液滴,使用超声波雾化器,功率为10~100W(优选为50 W)。

[0017] 所述喷涂法选自超声喷涂、压缩空气喷涂等(本发明实施例用的是超声喷涂法)。

[0018] 所述利用喷涂法将上述气溶胶液滴沉积在干燥后基底上,反复沉积多次(1~1000次,优选为15次)的步骤如下:

[0019] 将气溶胶液滴在0.5~1 psi(优选为0.9 psi)的压力下以空气为载气被输送到喷嘴,喷头按程序以 $5\sim 20\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (优选为 $10\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )的速度在干燥后基底上移动,设定:高度为20~50 mm(优选为30 mm),基底温度为100~150 °C(优选为120、150 °C),流速为 $10\sim 30\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ (优选为 $24\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ),喷涂一次;在温度为100~150 °C(优选为120、150 °C)的条件下退火(10~30秒,优选为20秒)再进行下一个循环,逐层沉积多次(1~1000次,优选为15次)。

[0020] 所述电极材料为银、金、铝、铜、铬中的至少一种,厚度为5~300 nm,优选为100 nm。

[0021] 所述对电极间距为50~200  $\mu\text{m}$ (优选为100  $\mu\text{m}$ ),电极宽度为0.5~2 mm(优选为1 mm)。

[0022] 所述 $\text{CsPbBr}_3$ 钙钛矿储存溶液的制备步骤如下:将摩尔比为1:1的溴化铯、溴化铅溶于DMF和DMSO溶液中,DMF和DMSO的体积比为7:3,获得浓度为0.05~2 mol/L(优选为0.12 mol/L)的 $\text{CsPbBr}_3$ 钙钛矿储存溶液。

[0023] 所述 $\text{MAPbBr}_3$ 钙钛矿储存溶液的制备步骤如下:

[0024] 将摩尔比为1:1的甲基溴化铵、溴化铅溶于DMSO中,获得浓度为0.05~2 mol/L(优选为1.5 mol/L)的 $\text{MAPbBr}_3$ 钙钛矿储存溶液。

[0025] 所述 $\text{FAPbI}_3$ 钙钛矿储存溶液的制备步骤如下:

[0026] 将摩尔比为1:1的甲脒氢碘酸盐、碘化铅溶于DMF和DMSO溶液中,DMF和DMSO的体积比为4:1,获得浓度为0.05~2 mol/L(优选为1.55 mol/L)的 $\text{FAPbI}_3$ 钙钛矿储存溶液。

[0027] 本发明的第二方面,提供了一种所述方法制备的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器在制备可穿戴传感器、软机器人、植入式器件中的应用。

[0028] 由于采用上述技术方案,本发明具有以下优点和有益效果:

[0029] 本发明提供的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器,利用喷涂法可以将聚合物/钙钛矿混合前驱体溶液组装成聚合物、钙钛矿层层堆叠的特殊结构,方法操作简单,可重复性高。

[0030] 本发明提供的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器,采用喷涂法,可以拓展到大面积器件的制备,以及不受衬底形状的限制,适用范围广。

[0031] 本发明提供的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器,制备得到的复合薄膜具有超柔性和抗疲劳能力,层状结构有效释放形变带来的应变,减小机械形变对光电性能的影响,实现动态探测过程中,探测器探测性能的准确性和稳定性。

[0032] 本发明提供的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器,通过调控聚合物和钙钛矿之间的比例可以实现复合膜层间聚合物厚度和层内钙钛矿导通程度的调控,进一步实现对薄膜的柔性和光电性能的调控,从而得到超柔性、抗疲劳、高灵敏度和稳定的X射线探测器。

[0033] 本发明提供的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器,保留钙钛矿本身的高灵敏探测性能,实现对X射线的灵敏探测和较低的极限探测剂量率。

[0034] 本发明提供的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器,可应用于极限弯曲条件下的X射线稳定探测以及可穿戴动态检测。

## 附图说明

[0035] 图1为基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的大面积X射线探测器的层状结构示意图。

[0036] 图2为实施例1中复合薄膜、对比例1中纯钙钛矿薄膜和聚酰亚胺薄膜的纳米压痕对比结果示意图,其中插图测试示意图。

[0037] 图3为对比例1(左图)和实施例1复合薄膜(中图)在不同应力条件下的XRD图谱对比示意图。

[0038] 图4是X射线探测器的探测灵敏度拟合曲线示意图。

[0039] 图5是X射线探测器可穿戴实时探测示意图。

[0040] 图6是X射线探测器可穿戴实时探测响应曲线示意图。

[0041] 图7是X射线探测器探测灵敏度随弯曲次数的变化曲线示意图。

[0042] 图8为具有不同钙钛矿质量分数(30%、50%、65%、90%)的聚合物与钙钛矿混合溶液制备的复合薄膜的截面SEM示意图。

[0043] 图9为利用伏安法测量的具有不同钙钛矿质量分数(0%、10%、30%、40%、50%、65%、80%、85%、90%)的聚合物与钙钛矿混合溶液制备的复合薄膜X射线探测器所对应的电阻率示意图。

## 具体实施方式

[0044] 为了更清楚地说明本发明,下面结合优选实施例对本发明做进一步的说明。本领域技术人员应当理解,下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的,不应以此限制本发明的保护范围。

[0045] 实施例1

[0046] 聚合物与钙钛矿混合溶液的配制:

[0047] 用分析天平称取,将溴化铯(2.4 mmol,0.5107 g)、溴化铅(2.4 mmol,0.8808 g)溶于20 mL DMF和DMSO溶液(DMF和DMSO的体积比为7:3)中,获得浓度为0.12 mol/L的CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液。

[0048] 将15 mL固体质量分数为20%的聚酰亚胺母液(购买自怡佳塑化有限公司)中加入5 mL DMF,充分搅拌6h,获得固体质量分数为15%的聚合物储存液。将4 mL浓度为0.12 mol/L的CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液、1 mL固体质量分数为15%的聚合物储存液混合,得到钙钛矿质量分数为65%的聚合物与钙钛矿混合溶液。

[0049] 基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法包括以下步骤:

[0050] 将玻璃基底依次用去离子水、丙酮、乙醇反复超声清洗三次,然后干燥至完全去除溶剂和水分,获得干燥后玻璃基底。

[0051] 将干燥后玻璃基底用紫外臭氧机处理15 min,将钙钛矿质量分数为65%的聚合物与钙钛矿混合溶液在超声波雾化器(功率为50 W)中变成气溶胶液滴,在0.9 psi(约为6.2 kPa)的压力下以空气为载气被输送到喷嘴。喷头按程序以10 mm·s<sup>-1</sup>的速度在干燥后玻璃基底上移动,设定:高度为30 mm,基底温度为150 °C,流速为24 mL·h<sup>-1</sup>,喷涂一次。在温度为150 °C的条件下退火20秒再进行下一个循环。15个喷涂循环后,从玻璃基底上取下得到复合薄膜,复合薄膜的平均厚度约为20微米。利用双源共蒸镀膜法(通过真空蒸发镀膜仪完成,需要控制加热电流为120 A,蒸镀时间为30 min)沉积横向银对电极,对电极间距为100 μm,电极宽度为1 mm,电极厚度控制为100 nm,获得基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器。

[0052] 对比例1

[0053] 纯钙钛矿薄膜的制备方法:

[0054] 将玻璃基底依次用去离子水、丙酮、乙醇反复超声清洗三次,然后干燥至完全去除溶剂和水分,获得干燥后玻璃基底。

[0055] 将干燥后玻璃基底用紫外臭氧机处理15 min,将浓度为0.12 mol/L的CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液在超声波雾化器(功率为50 W)中变成气溶胶液滴,在0.9 psi(约为6.2 kPa)的压力下以空气为载气被输送到喷嘴。喷头按程序以10 mm·s<sup>-1</sup>的速度在干燥后玻璃基底上移动,设定:高度为30 mm,基底温度为150 °C,流速为24 mL·h<sup>-1</sup>,喷涂一次。在温度为150 °C的条件下退火20秒再进行下一个循环。15个喷涂循环后获得纯钙钛矿薄膜。

[0056] 图1为基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的大面积X射线探测器的层状结构示意图,复合薄膜呈现聚酰亚胺和钙钛矿交叠的层状结构。

[0057] 图2为实施例1中复合薄膜、对比例1中纯钙钛矿薄膜和聚酰亚胺薄膜的纳米压痕对比结果示意图,其中插图测试示意图。

[0058] 聚酰亚胺薄膜的制备方法:

[0059] 将玻璃基底依次用去离子水、丙酮、乙醇反复超声清洗三次,然后干燥至完全去除溶剂和水分,获得干燥后玻璃基底。

[0060] 将干燥后玻璃基底用紫外臭氧机处理15 min,取60 μL固体质量分数为20%的聚酰亚胺母液用旋涂法制备聚酰亚胺薄膜,旋涂参数:3000 rpm、30 s,100 °C退火30 min后从

基底取下,获得聚酰亚胺薄膜。

[0061] 测试方法如下:

[0062] 在1.5 mN的负载控制模式下,使用玻氏压头,通过纳米压痕测量仪(Bruker Hysitron TI 950)探测膜的硬度和模量。实施例1中复合薄膜、对比例1中纯钙钛矿薄膜和聚酰亚胺薄膜的杨氏模量分别为5.411 GPa、20.828 GPa和3.585 GPa,实施例1中复合薄膜、对比例1中纯钙钛矿薄膜和聚酰亚胺薄膜的硬度分别为0.461 GPa、0.646 GPa和0.416 GPa。聚酰亚胺的加入使得复合薄膜的硬度和杨氏模量比起纯钙钛矿薄膜显著降低,说明实施例1中的复合薄膜具有柔性。

[0063] 图3为对比例1(左图)和实施例1复合薄膜(中图)在不同应力条件下的XRD图谱对比示意图。图中,右图是以(100)晶面为例,对比例1中纯钙钛矿薄膜和实施例1复合薄膜峰位置位移程度的对比示意图。从图中可以看出,实施例1复合薄膜中钙钛矿(100)晶面峰位置随形变没有明显变化,而对比例1的峰位置具有明显位移,说明实施例1复合薄膜具有较好的应变释放能力。

[0064] 图4是X射线探测器的探测灵敏度拟合曲线示意图。测试方法如下:在X射线探测期间,将复合薄膜暴露在管电压为40 kV的Cu X射线管(Canon,A40)中。通过调整管电流(2~40 mA)和铝箔厚度(64层)来控制剂量率,剂量率通过RaySafe X2 R/F传感器校准。使用Keithley 2400数字源表测量X射线响应电流。灵敏度(S)可以根据以下公式计算:

$$[0065] \quad S = \frac{I}{AD} \#(1)$$

[0066] 其中,I是响应电流,A是有效面积,此处有效面积为0.0314 cm<sup>2</sup>。

[0067] 信噪比(SNR)可以根据以下公式计算:

$$[0068] \quad SNR = \frac{J_{on} - J_n}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^n (J_i - J_{on})^2}} \#(2)$$

[0069] 其中,J<sub>on</sub>是X射线照射的电流密度,J<sub>n</sub>是噪声电流密度,J<sub>i</sub>是J<sub>on</sub>的瞬时值。

[0070] 在500 V·cm<sup>-1</sup>的电场强度下,得到探测灵敏度为8380.80 μC·Gy<sub>air</sub><sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>,X射线探测器最低探测(SNR=3)对应的探测极限剂量率为较低的26.37 nGy<sub>air</sub>·s<sup>-1</sup>,说明复合薄膜探测器具有优异的探测性能。

[0071] 图5是X射线探测器可穿戴实时探测示意图。测试方法如下:将本发明制备的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器固定在机械手的关节处,在探测过程中机械手进行打开和合拢运动,使用Keithley 2400数字源表测量X射线响应电流,探测器在机械手开合的动态过程中实时检测电流强度。

[0072] 图6是X射线探测器可穿戴实时探测响应曲线示意图。左上图是在机械手开合动态状态下测量的辐射电流。左下图分别记录了机械手保持张开或握紧状态下开关X射线的电流变化。从右图可以看出,运动状态下测得的辐射电流与静态测得的辐射电流没有明显区别,说明本发明制备的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器具有可穿戴实时检测的能力。

[0073] 图7是X射线探测器探测灵敏度随弯曲次数的变化曲线示意图。在弯曲半径为1.5 mm的极限弯曲情况下,弯折、复原基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器,重复多次,每隔一定次数测量一次灵敏度。在反复弯折30000次后,本发明制备的基于超柔性

层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的灵敏度依旧保持初始的97.4%,说明本发明制备的基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器具有超柔性、抗疲劳的优点。

[0074] 实施例2

[0075] 将2 mL浓度为0.12 mol/L的CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液、1 mL固体质量分数为15%的聚合物储存液混合,得到钙钛矿质量分数为50%的聚合物与钙钛矿混合溶液。

[0076] 基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法与实施例1相同。

[0077] 实施例3

[0078] 将0.9 mL浓度为0.12 mol/L的CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液、1 mL固体质量分数为15%的聚合物储存液混合,得到钙钛矿质量分数为30%的聚合物与钙钛矿混合溶液。

[0079] 将16 mL浓度为0.12 mol/L的CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液、1 mL固体质量分数为15%的聚合物储存液混合,得到钙钛矿质量分数为90%的聚合物与钙钛矿混合溶液。

[0080] 基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法与实施例1相同。

[0081] 图8为具有不同钙钛矿质量分数(30%、50%、65%、90%)的聚合物与钙钛矿混合溶液制备的复合薄膜的截面SEM示意图。从图中可以看到,随着钙钛矿质量分数的增加,复合薄膜层内钙钛矿层从独立分散(钙钛矿质量分数为30%的聚合物与钙钛矿混合溶液制备的复合薄膜)到逐渐导通,层间聚合物层的厚度逐渐减小,实施例2(钙钛矿质量分数为50%的聚合物与钙钛矿混合溶液制备的复合薄膜)复合薄膜呈现清晰的层状结构,实施例1(钙钛矿质量分数为65%的聚合物与钙钛矿混合溶液制备的复合薄膜)复合薄膜呈现聚酰亚胺和钙钛矿交叠的层状结构,钙钛矿质量分数为90%的聚合物与钙钛矿混合溶液制备的复合薄膜内部完全导通,层状结构消失。

[0082] 实施例4

[0083] 将8 mL浓度为0.12 mol/L的CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液、1 mL固体质量分数为15%的聚合物储存液混合,得到钙钛矿质量分数为80%的聚合物与钙钛矿混合溶液。

[0084] 基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法与实施例1相同。

[0085] 实施例5

[0086] 将0 mL浓度为0.12 mol/L的CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液、1 mL固体质量分数为15%的聚合物储存液混合,得到钙钛矿质量分数为0%的聚合物与钙钛矿混合溶液。

[0087] 将0.25 mL浓度为0.12 mol/L的CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液、1 mL固体质量分数为15%的聚合物储存液混合,得到钙钛矿质量分数为10%的聚合物与钙钛矿混合溶液。

[0088] 将1.4 mL浓度为0.12 mol/L的CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液、1 mL固体质量分数为15%的聚合物储存液混合,得到钙钛矿质量分数为40%的聚合物与钙钛矿混合溶液。

[0089] 将12 mL浓度为0.12 mol/L的CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液、1 mL固体质量分数为15%的聚合物储存液混合,得到钙钛矿质量分数为85%的聚合物与钙钛矿混合溶液。

[0090] 基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法与实施例1相同。

[0091] 图9为利用伏安法测量的具有不同钙钛矿质量分数(0%、10%、30%、40%、50%、65%、80%、85%、90%)的聚合物与钙钛矿混合溶液制备的复合薄膜X射线探测器所对应的电阻率示意图。其中插图为横向X射线探测器结构。从图中可以看到,电阻率分为三个阶段,第一阶段具有高电阻率,对应钙钛矿独立分散的复合膜结构;第二阶段电阻率急剧下降,对应钙钛矿层导通,此时光电性能明显提升;第三阶段电阻率重新趋于稳定,对应复合薄膜内完全导

通。基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器在具有超柔性的同时兼备优异的电学性能。

[0092] 实施例6

[0093] 聚合物与钙钛矿混合溶液的配制

[0094] 用分析天平称取,将甲基溴化铵(2.4 mmol,0.2687 g)、溴化铅(2.4 mmol,0.8808 g)溶于1.6 mL DMSO中,获得浓度为1.5 mol/L的MAPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液。

[0095] 将15 mL固体质量分数为20%的聚酰亚胺母液中加入5 mL DMF,充分搅拌6h,获得固体质量分数为15%的聚合物储存液。将1.6 mL浓度为1.5 mol/L的MAPbBr<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液、4 mL固体质量分数为15%的聚合物储存液混合,得到钙钛矿质量分数为65%的聚合物与钙钛矿混合溶液。

[0096] 基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法包括以下步骤:

[0097] 将玻璃基底依次用去离子水、丙酮、乙醇反复超声清洗三次,然后干燥至完全去除溶剂和水分,获得干燥后玻璃基底。

[0098] 将干燥后玻璃基底用紫外臭氧机处理15 min,将钙钛矿质量分数为65%的聚合物与钙钛矿混合溶液在超声波雾化器(功率为50 W)中变成气溶胶液滴,在0.9 psi(约为6.2 kPa)的压力下以空气为载气被输送到喷嘴。喷头按程序以10 mm·s<sup>-1</sup>的速度在干燥后玻璃基底上移动,设定:高度为30 mm,基底温度为120 °C,流速为24 mL·h<sup>-1</sup>,喷涂一次。在温度为120 °C的条件下退火20秒再进行下一个循环。15个喷涂循环后,从玻璃基底上取下得到复合薄膜,复合薄膜的平均厚度约为20微米。利用双源共蒸镀法(通过真空蒸发镀膜仪完成,需要控制加热电流为120 A,蒸镀时间为30 min)沉积横向银对电极,对电极间距为100 μm,电极宽度为1 mm,电极厚度控制为100 nm,获得基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器。

[0099] 实施例7

[0100] 聚合物与钙钛矿混合溶液的配制

[0101] 用分析天平称取,将甲脒氢碘酸盐(2.48 mmol,0.4265 g)、碘化铅(2.48 mmol,1.1433 g)溶于1.6 mL DMF和DMSO溶液(DMF和DMSO的体积比为4:1)中,获得浓度为1.55 mol/L的FAPbI<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液。

[0102] 将15 mL固体质量分数为20%的聚酰亚胺母液中加入5 mL DMF,充分搅拌6h,获得固体质量分数为15%的聚合物储存液。将1.6 mL浓度为1.55 mol/L的FAPbI<sub>3</sub>钙钛矿储存溶液、5.5 mL固体质量分数为15%的聚合物储存液混合,得到钙钛矿质量分数为65%的聚合物与钙钛矿混合溶液。

[0103] 基于超柔性层状聚合物钙钛矿复合膜的X射线探测器的制备方法与实施例1相同。

[0104] 以上所述仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,虽然本发明已以较佳实施例揭露如上,然而并非用以限定本发明,任何熟悉本发明技术人员在不脱离本发明技术方案范围内,当可利用上述提示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例,但凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明方案的范围内。

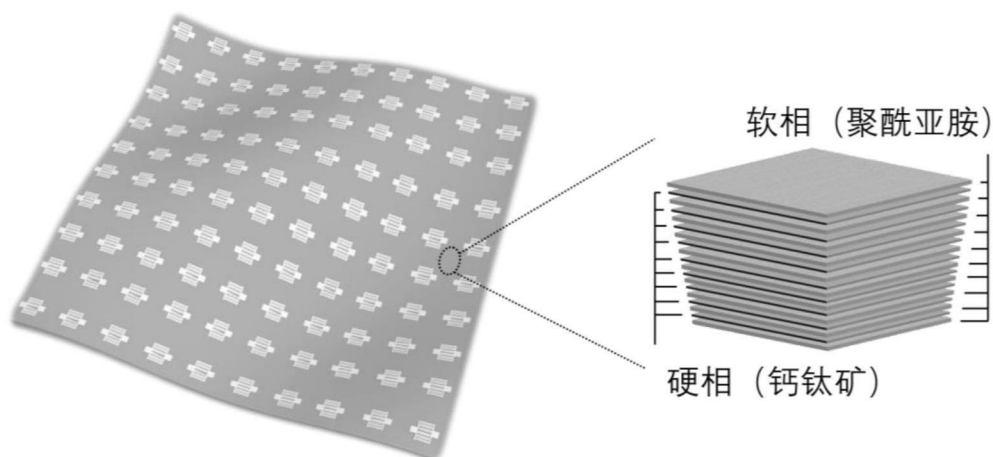


图1

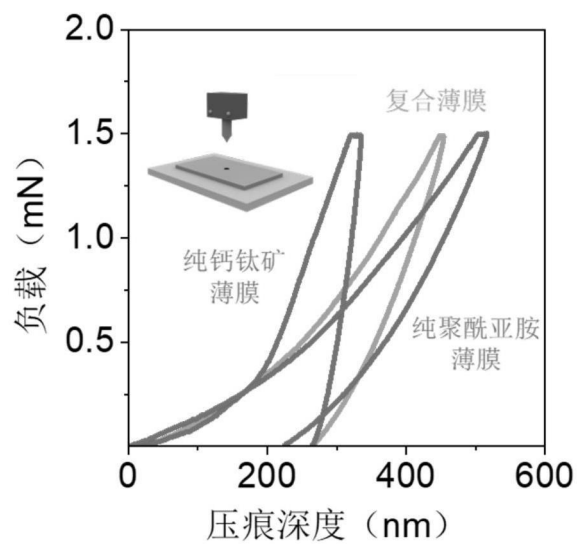


图2

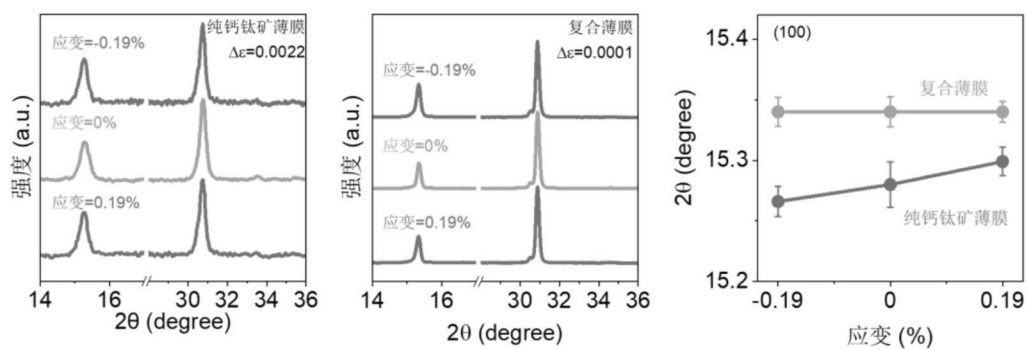


图3

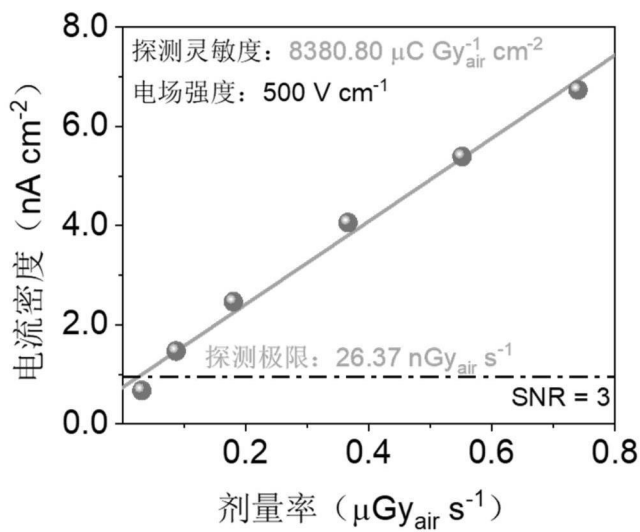


图4

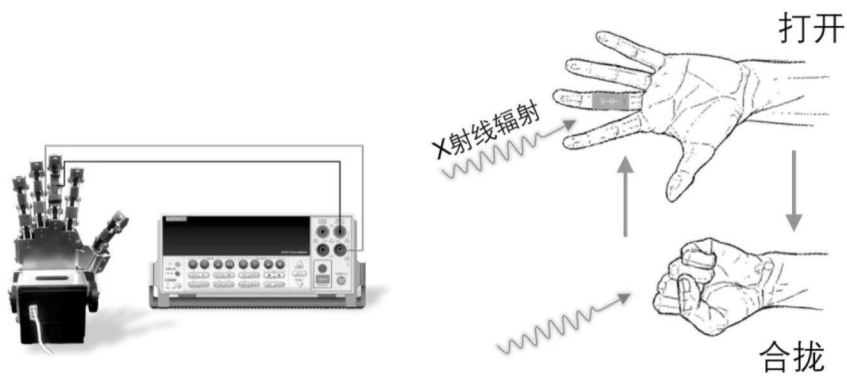


图5

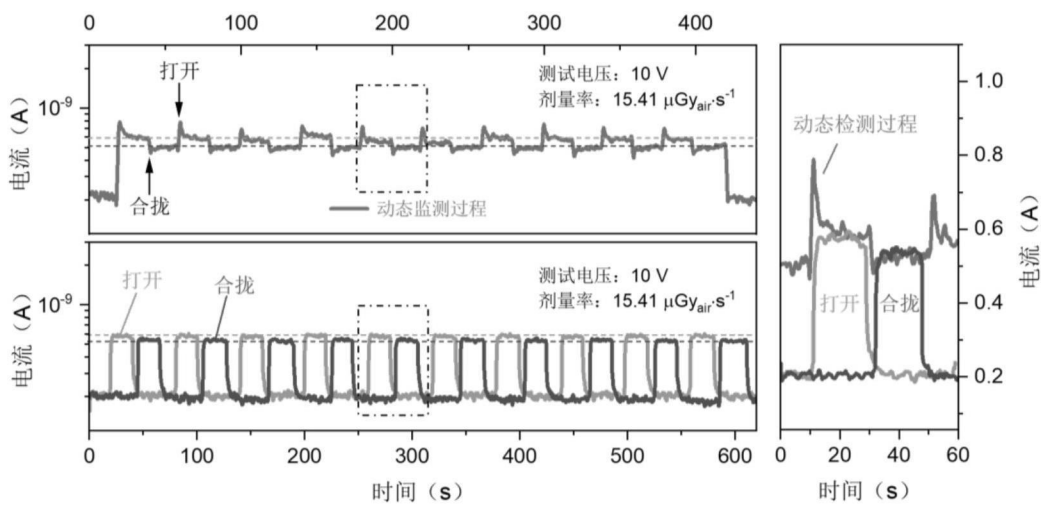


图6

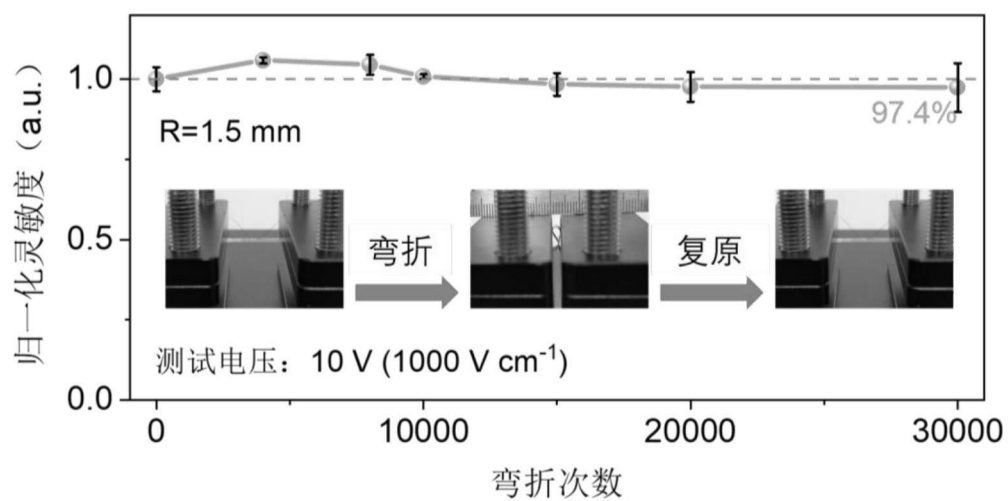


图7

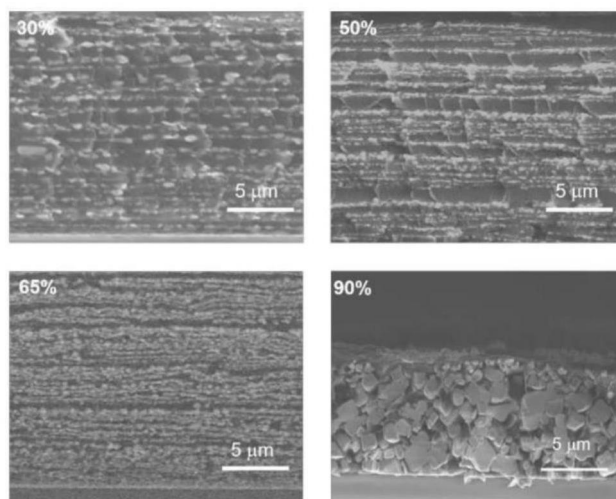


图8

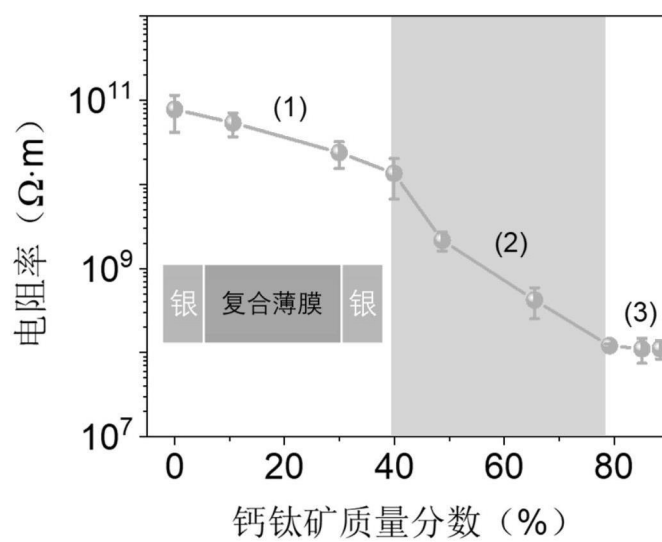


图9