



甲胺基铅卤钙钛矿单晶探测器在紫外光下的 光电探测性能及稳定性

方德胜, 林萍, 吴锋民, 崔灿

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 为了探究甲胺基铅卤钙钛矿 MAPbX_3 ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 单晶探测器的光电探测性能及稳定性, 将利用逆温结晶法制备好的 MAPbX_3 ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 单晶蒸镀叉指电极, 制作成单晶探测器器件, 在 365 nm 和 254 nm 两种紫外光照射条件下, 研究三种单晶器件在不同光强下的探测性能及稳定性。结果表明: 在相同电压下, MAPbX_3 ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 三种单晶器件的响应率、外量子效率及探测率都随着光强的升高而降低。 MAPbI_3 稳定性较好, 在两种波长下的光暗电流比均为 4.9; MAPbBr_3 光暗电流比略佳, 在 365 nm 及 254 nm 波长下分别达到 12.2 和 5.1, 然而其稳定性较差; MAPbCl_3 稳定性较好, 但光暗电流比较低, 分别为 1.8 和 1.4。钙钛矿单晶探测器在 365 nm 及 254 nm 光照下的光电探测性能可为探测器器件设计及性能优化提供参考。

关键词: 甲胺基铅卤钙钛矿; 单晶; 光电探测器; 探测性能; 稳定性

中图分类号: TN36

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)01-0048-08

Photoelectric detection performance and stability of MAPbX_3 ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) single crystal detectors under ultraviolet light

FANG Desheng, LIN Ping, WU Fengmin, CUI Can

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The MAPbX_3 ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) single crystal detector was prepared by temperature inversion crystallization process and interdigital electrode evaporation to investigate its photoelectric detection performance and stability under ultraviolet light with the wavelengths of 365 nm and 254 nm, respectively. The results demonstrated that the responsivity, external quantum efficiency and detectivity of three single crystal devices of MAPbX_3 ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) decreased with the increase of illumination intensity under the same voltage. Furthermore, the MAPbI_3 detector showed excellent stability, and the ratio of photocurrent and dark current was 4.9 in both wavelengths. The MAPbBr_3 detector showed relatively poor stability, but the ratio of photocurrent and dark current reached as high as 12.2 and 5.1 at 365 nm and 254 nm respectively. Even though the MAPbCl_3 detector exhibited good stability, the ratio of photocurrent and dark current was low, only 1.8 and 1.4, respectively. The investigations of detector performance and stability under different illumination (365 nm and 254 nm) provide practical reference for the design and optimization of perovskite single crystal detectors.

Key words: methylammonium lead trihalide perovskite; single crystal; photoelectric detector; detection performance; stability

收稿日期: 2020-06-15 网络出版日期: 2020-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(11804300); 浙江省自然科学基金项目(LQ18A040005)

作者简介: 方德胜(1993-), 男, 河南濮阳人, 硕士研究生, 主要从事甲胺基铅卤钙钛矿单晶制备及探测器光电性能方面的研究。

通信作者: 崔灿, E-mail: cancui@zstu.edu.cn

0 引言

光电探测器是将紫外光、可见光或者红外光等入射光转换为电信号的一种器件,在工业生产和科学研究方面有着广泛的应用,包括影像学、光通信、环境监测和生物传感等领域^[1-4]。半导体材料是光电探测器器件最重要的组成部分,它吸收入射光子的能量,从而产生光生电子空穴对,在内建电场或者施加偏压的作用下,光生载流子移向两极,形成电流。目前,许多种半导体材料被应用于光电探测器进行研究,如硅^[5-6]、碳纳米管^[7-8]、III-V 主族及 II-VI 主族化合物^[9-10]等,这些材料的应用使得光电探测器的探测性能及器件结构设计方面都得到了很大的进步。然而,上述半导体材料的合成通常使用气液固法或者外延生长法,存在合成成本昂贵、难以在商业上大规模应用等问题^[11-12]。因此,寻找新的探测性能优、成本低且制备工艺简单的半导体材料引起了研究者的密切关注。

近年来,有机-无机杂化钙钛矿由于光吸收系数高及载流子迁移率大等优点,表现出优异的光电性能,在太阳能电池^[13]、发光二极管^[14]、激光发射器^[15]及光电探测^[16]方面有着广阔的应用前景。钙钛矿基光电探测器的研究最初是基于钙钛矿多晶薄膜,通过控制结晶的方法有效地调控晶粒大小、表面粗糙度及薄膜厚度,通常这些因素对于光吸收和电荷输运有着很大的影响^[17-18]。此外,多晶薄膜存在大量的缺陷态,极大地影响了器件的性能。随着钙钛矿单晶的制备工艺不断发展,研究者们越发关注单晶器件,因为钙钛矿单晶无晶界、载流子迁移率更高,表现出更优异的光电探测性能^[19]。如 Xu 等^[20]制备了高性能的 MAPbBr₃ 单晶基的 X-射线探测器,通过在 MAPbBr₃ 单晶上下表面制成肖特基结,从而克服了高电压下的漏电流问题,减小了噪声,增加了电荷收集效率,使探测器的响应速度更快。Liu 等^[21]利用生长出的凹面 MAPbBr₃ 单晶制备了性能优异的光电探测器,由于凹面能更好地吸收光照并缩短载流子输运通道,光响应度及外量子效率是相同材料平面结构的探测器高约 5 倍,而探测率高达 6.5 倍。另外有研究者利用改良的单晶生长方法制备高质量的钙钛矿单晶,测试单晶不同晶面的探测性能,阐述了单晶不同晶面的各向异性表现^[22],或者对同一种器件进行不同波长光照的测试,比较不同波段的响应度,探索器件的最佳工作区间^[23]。综

合来看,尽管研究者们对于可见光及红外光波段探测性能进行了大量的研究,但对于紫外光探测性能的研究还相对较少,有待于进一步探究。

本文利用逆温结晶法制备的三种 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl) 单晶,分别制备成探测器器件。由于 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl) 单晶探测器在紫外波段的研究很少,365 nm 及 254 nm 波长的紫外光是紫外波段比较常用的两种波长,且易于获得及控制光强,所以选取这两种波长的紫外光进行钙钛矿单晶探测器响应率、外量子效率、探测率等探测性能以及稳定性能的探究。本文的研究结果可为探测器器件设计及性能优化提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

MAPbX₃ (X=I, Br, Cl) 单晶(通过逆温结晶法制备,尺寸分别为 15 mm×14 mm×6 mm、12 mm×12 mm×5 mm、8 mm×8 mm×3 mm),金(Au,99.99%,北京有色金属股份有限公司)。

1.2 单晶探测器器件的制备

将 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl) 三种单晶的最大暴露面用 7000 目砂纸抛光处理,利用高真空薄膜蒸镀系统蒸镀上厚度约为 100 nm 的叉指电极,其中所用叉指电极的沟道宽度为 100 μm。

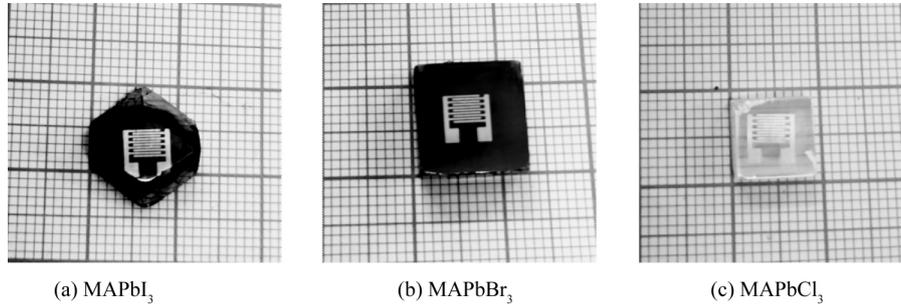
1.3 测试与表征

采用 Keithley 4200-SCS 半导体测试系统(美国泰克公司)在 PSF-1-4 型低温微纳测量探针台(美国 ARS 公司)上进行光电性能测试,测试的外部环境均为室温的空气环境。测试过程使用 WFH-204B 型手提式紫外灯(上海驰唐实业有限公司)提供波长为 365 nm 及 254 nm 不同光强的光照条件。由可编程循环定时开关 GN-D-1(公牛集团有限公司)来控制紫外灯的循环开关,从而获得循环光照。

2 结果与讨论

2.1 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl) 单晶探测器器件的结构

图 1 显示了 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl) 单晶探测器器件的形貌结构。从图 1 中发现采用逆温结晶法生长出的三种单晶表面平滑且尺寸较大,适用于制备单晶器件。在此基础上,本文将通过改变光照强度测试了电流-电压(*I-V*)曲线,并在特定强度的紫外光下施加不同偏压进行电流-时间(*I-t*)测试。

图1 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl)单晶器件的形貌

2.2 不同光强下 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl)单晶的 *I-V* 测试
首先对 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl)单晶在黑暗条件和 365 nm 和 254 nm 的紫外光下进行光照强度分布为 0.5、1.0、1.4、1.8 mW/cm² 时,不同光强下的 *I-V* 测试,结果如图 2—图 4 所示。

图 2(a)—(b)分别是 MAPbI₃ 单晶在 365 nm 和 254 nm 不同光强下的 *I-V* 测试图。从图 2 中发

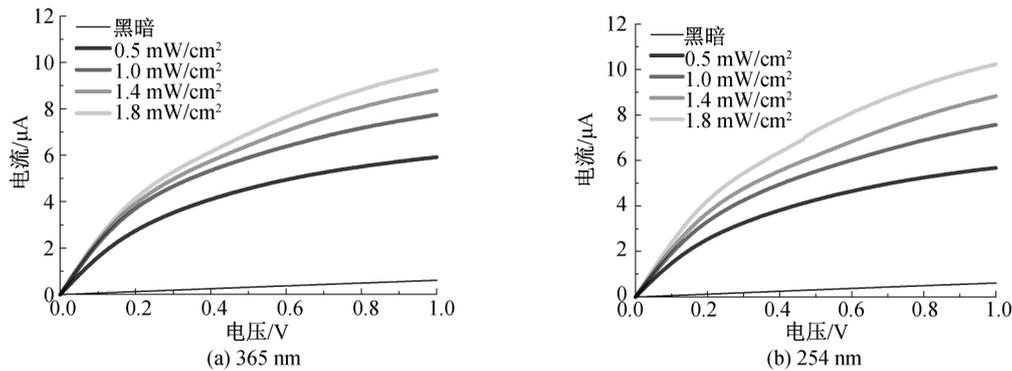
图2 MAPbI₃ 单晶在黑暗及不同波长和光强下的 *I-V* 图

图 3(a)—(b)显示了 MAPbBr₃ 单晶在 365 nm 和 254 nm 不同光强下的 *I-V* 测试图。从图 3 中可以看出,MAPbBr₃ 单晶探测器暗电流在电压为 5 V 时达到 1.37 μA,同样体现其较强的电荷输运能力。随着光照强度的不断增加,电流大小在不断增加,两

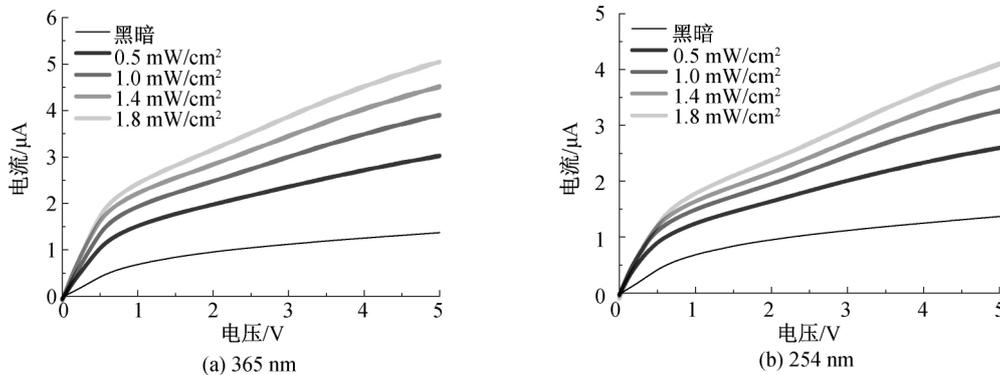
图3 MAPbBr₃ 单晶在黑暗及不同波长和光强下的 *I-V* 图

图 4(a)—(b)分别显示了 MAPbCl₃ 单晶在 365 nm 和 254 nm 不同光强下的 *I-V* 测试图。图 4

现,MAPbI₃ 单晶探测器暗电流在电压为 1 V 时已达到 0.60 μA,显示 MAPbI₃ 单晶探测器有着较强的电荷输运能力。随着光照强度的不断增加,电流大小也在不断增加,两种波长下的增长趋势相差不多。在最强光照 1.8 mW/cm² 时,1 V 电压下的光电流大小分别为 9.66 μA 和 10.23 μA,分别是暗电流的 16.1 倍和 17.1 倍。

种波长下的增长趋势相差不多,但是 365 nm 波长下的光电流明显大于 254 nm 波长,在最强光照 1.8 mW/cm² 时 5 V 电压下的光电流大小分别为 5.05 μA 和 4.11 μA,分别是暗电流的 3.7 倍和 3.0 倍。

中发现 MAPbCl₃ 单晶探测器暗电流在电压为 5 V 时达到 123.18 nA,随着光照强度的不断增加,

光电流大小也在不断增加。虽然两种波长下的增长趋势差别较小,但 365 nm 波长下的光电流明显大于 254 nm 波长。在最强光照 1.8 mW/cm² 和 5 V 电压

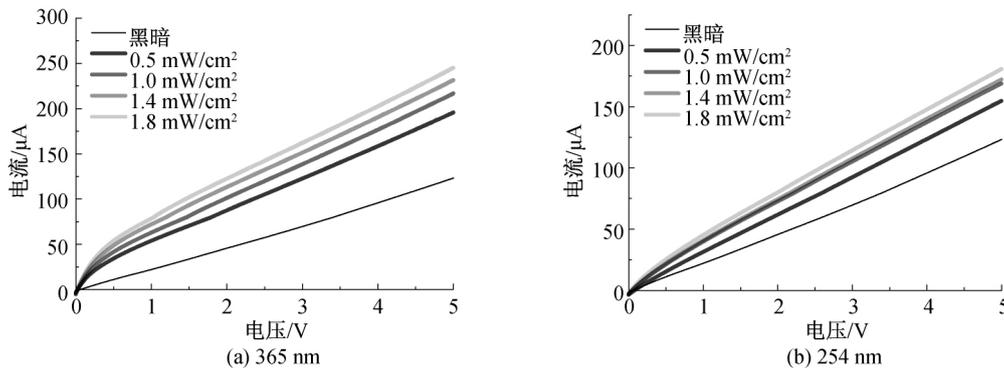


图 4 MAPbCl₃ 单晶在黑暗及不同波长和光强下的 I - V 图

以上三种单晶的 I - V 测试结果表明, MAPbI₃ 单晶的电荷输运能力最强。在将单晶制备成探测器器件之前,对 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl) 三种单晶分别进行了紫外-可见光吸收光谱的测试,得出 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl) 三种单晶的吸收边分别为 840、561、432 nm, 对应的光学带隙分别为 1.48、2.21、2.87 eV。MAPbI₃ 单晶的带隙最窄。因此,在其他条件相同的情况下,MAPbI₃ 单晶的电荷输运能力最强,在 I - V 测试中表现出更大的电流值。

2.3 在紫外光下 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl) 单晶的光电探测性能

通过 I - V 测试得出的两种波长不同光强下的电流与电压之间的关系,可以计算出表示探测器器件探测性能好坏的参数,如响应率 (Responsivity)、外量子效率 (EQE) 及探测率 (Detectivity)。光电探测器的响应率 R 、外量子效率 EQE 及探测率 D 的计算公式如下:

$$R = \frac{I_{PC} - I_{Dark}}{P \times S} \quad (1)$$

$$EQE = \frac{R \times hc}{e\lambda} \quad (2)$$

$$D = \frac{R}{(2e \times I_{Dark})^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

其中: I_{PC} 及 I_{Dark} 分别代表光电流及暗电流, P 为光照功率密度, S 为单晶探测器的有效面积, c 和 λ 分别代表光速及光波长, e 和 h 分别为元电荷及普朗克常数。

紫外光下 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl) 单晶的光电探测性能计算结果如图 5—图 7 所示。实验结果表明: 在相同电压下, 三种单晶器件的响应率、外量子效率及探测率

下, 光电流大小分别为 244.99 nA 和 180.69 nA, 分别为暗电流的 2.0 倍和 1.5 倍。

都随着光强的升高而降低, 这是因为强光照导致较高的载流子复合, 而且较小的外加电压无法快速有效的促进电荷输运。MAPbI₃ 单晶器件 (图 5) 两种波长下的响应率和外量子效率相近, 各个光强下的响应率及外量子效率随着电压的增加不断上升; 在 365 nm 及 254 nm 光照下, 光强为 0.5 mW/cm² 电压为 1 V 时响应率分别为 393.34 mA/W 及 375.15 mA/W, 外量子效率分别为 133.84% 及 183.44%, 探测率分别为 8.90×10^{11} Jones 及 8.49×10^{11} Jones。MAPbBr₃ 单晶器件 (图 6) 在光强为 0.5 mW/cm²、电压为 5 V 时, 响应率分别为 122.76 mA/W 和 91.21 mA/W, 外量子效率分别为 41.77% 及 44.59%, 探测率分别为 1.85×10^{11} Jones 及 1.37×10^{11} Jones。MAPbCl₃ 单晶器件 (图 7) 在光强为 0.5 mW/cm²、电压为 5 V 时, 响应率分别为 5.38 mA/W 及 2.33 mA/W, 外量子效率分别为 1.83% 及 1.14%, 探测率分别为 2.07×10^{10} Jones 及 1.17×10^{10} Jones。

2.4 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl) 单晶器件在紫外光下的稳定性测试

对 MAPbX₃ 单晶探测器器件分别用 365 nm 和 254 nm 波长的紫外光进行了光响应测试。在 MAPbI₃ 单晶器件上方施加强度为 1.0 mW/cm² 的循环光照, MAPbBr₃ 单晶及 MAPbCl₃ 单晶上方施加的光照强度均为 1.8 mW/cm², 光照开关的时间间隔为 20 s。图 8 显示了 MAPbI₃ 单晶在不同偏压不同波长的循环光照下的 I - t 图。从图 8 中可以看出, 不同偏压下两种波长的光电流表现出相似的变化趋势, 快速上升至峰值随后缓慢降低, 趋于平衡。这种变化趋势是由光照下单晶中发生的离子迁移引起的, 在光照及偏压作用下, MA⁺ 及 I⁻ 离子发生迁移, 产生离子电流, 随着迁移的离子慢慢减少, 离子电流也慢慢变小直至消失, 最终光电流趋于稳

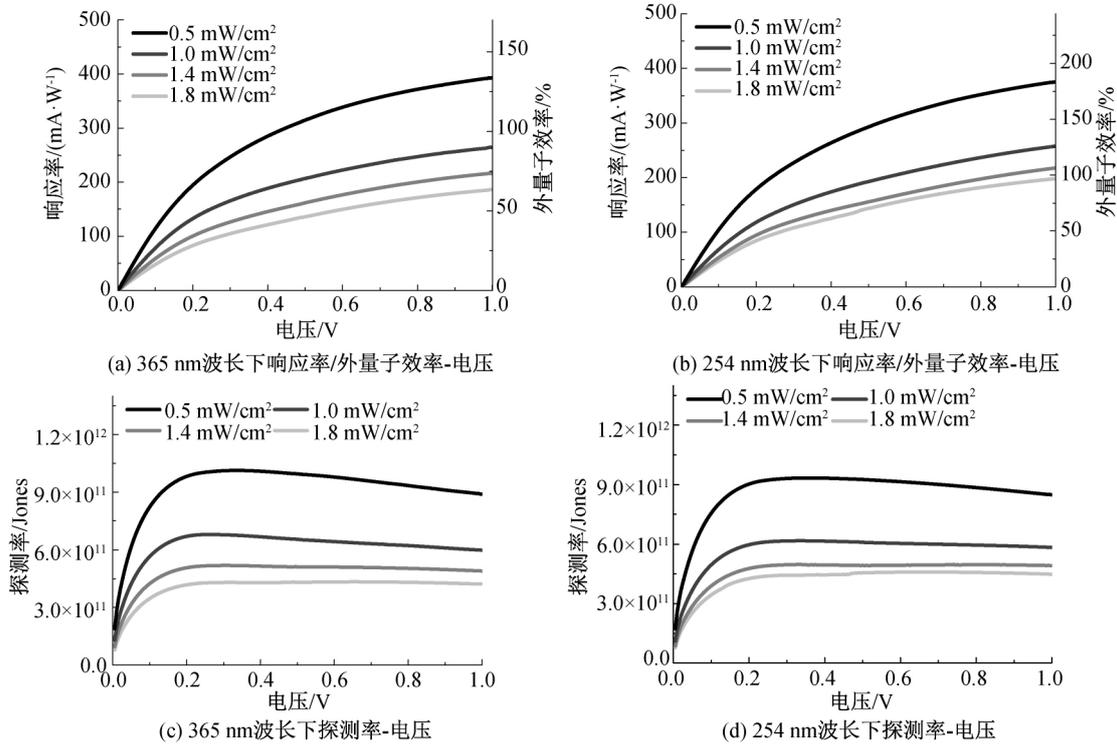


图5 MAPbI₃单晶在365 nm及254 nm波长下不同光强的响应率、外量子效率及探测率与电压的关系图

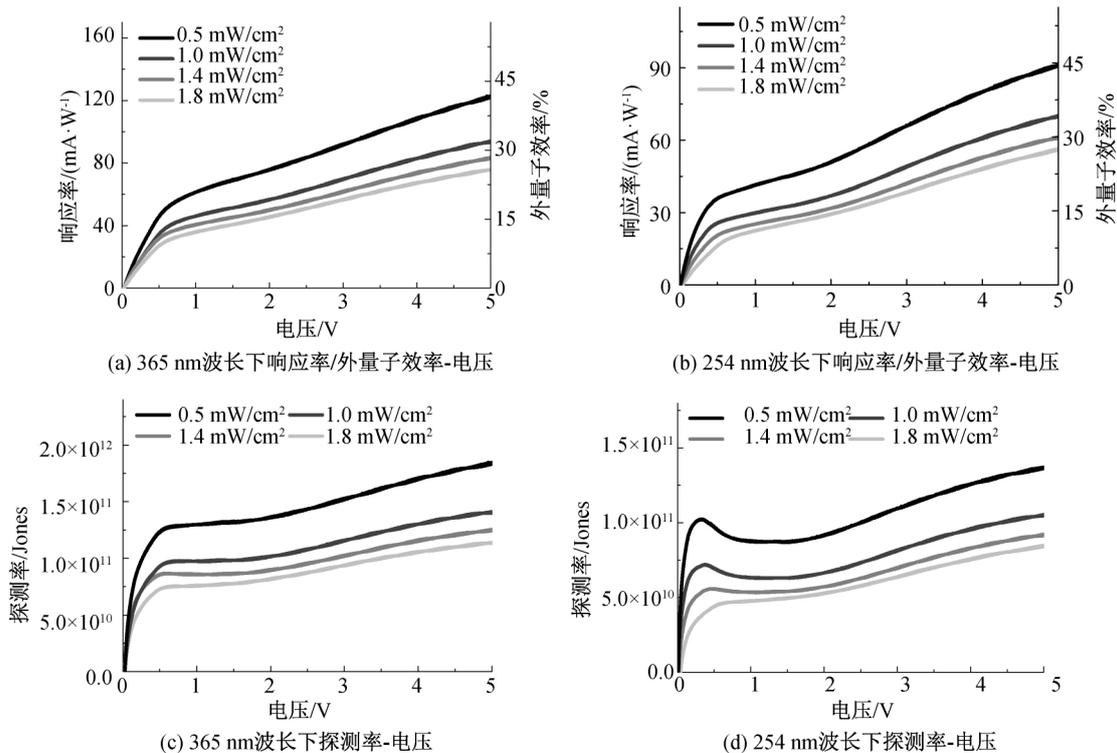


图6 MAPbBr₃单晶在365 nm及254 nm波长下不同光强的响应率、外量子效率及探测率与电压的关系图

定状态。另外两种光照下最大光暗电流比相近,在偏压4 V时均约为4.9倍。测试结果表明:MAPbI₃单晶探测器器件对365 nm及254 nm紫外光有着相似的光电探测性能。

在MAPbBr₃单晶探测器器件中,不同偏压下

两种波长的光电流表现出截然不同的变化趋势。如图9(a)中,365 nm光照下的光电流在在3 V及以下都很快达到稳态,而在4 V及5 V是呈现缓慢上升至稳态的变化形式,而且电压越大,电流值随着循环次数增加而逐渐减小,光电流稳定性降低。在

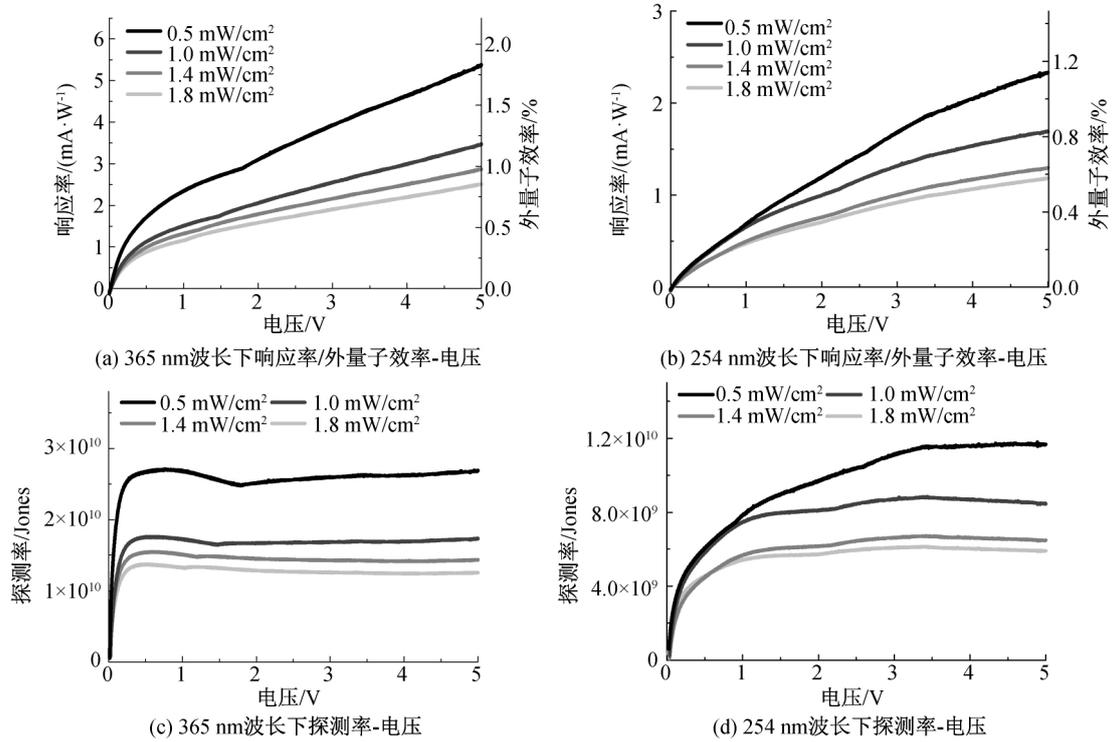


图 7 MAPbCl₃ 单晶在 365 nm 及 254 nm 波长下不同光强的响应率、外量子效率及探测率与电压的关系图

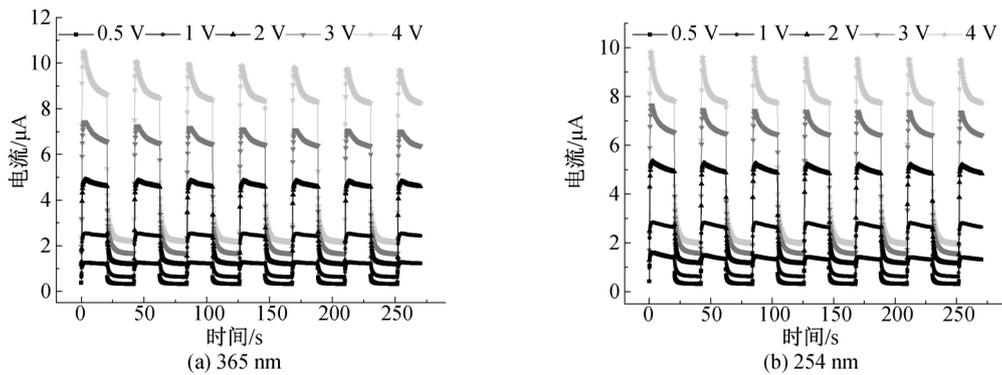


图 8 MAPbI₃ 单晶在不同偏压不同波长的循环光照下的 I-t 图

图 9(b)中,254 nm 光照下在所有的外加偏压条件下,光电流都是先到达峰值后缓慢下降到稳态,且

在多个循环光照下光电流大小基本不变,稳定性较好。

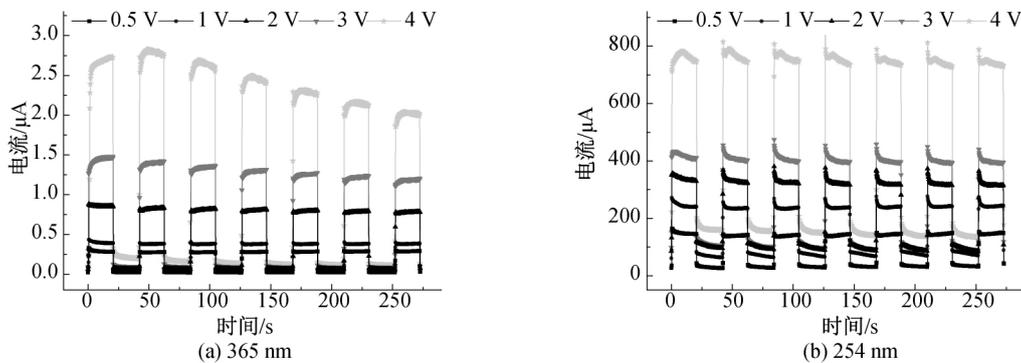


图 9 MAPbBr₃ 单晶在不同偏压不同波长的循环光照下的 I-t 图

在 MAPbCl₃ 单晶探测器器件中,不同偏压下两种波长的光电流也呈现不同的变化趋势。在图

10(a)中,365 nm 光照下的第一个循环中,光电流从峰值缓慢减小到稳态,而其他的循环中光电流

都是直接到稳态,并无明显的上升或下降趋势,并且在不断循环过程中,光电流略微减小,稳定性有所降低。在图 10(b)中,254 nm 光照在所有的外加偏压条件下,光电流都是缓慢上升且未达到稳态,但光照稳定性较好,在多个循环光照下光电流并无下降趋势。从测试结果来看,在 365 nm 和

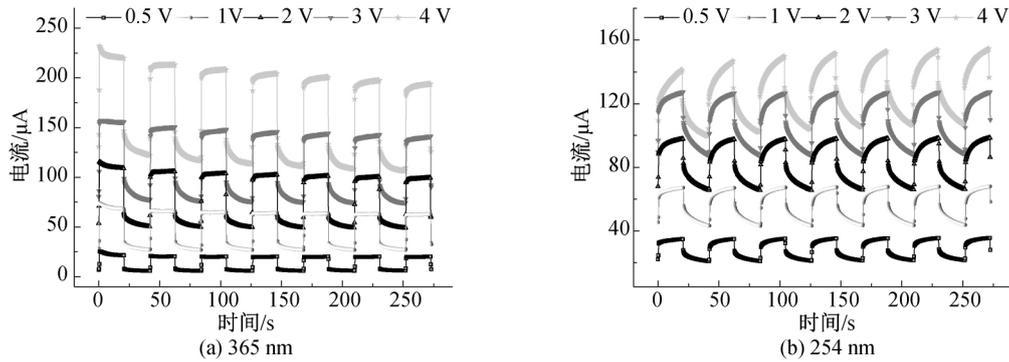


图 10 MAPbCl₃ 单晶在不同偏压不同波长的循环光照下的 $I-t$ 图

3 结论

本文利用 MAPbX₃ (X=I, Br, Cl) 三种单晶制备单晶探测器器件,对紫外光下的探测性能进行了探究。选取波长为 365 nm 和 254 nm 的紫外光作为光源,分别在不同光强下进行了 $I-V$ 测试,然后通过 $I-V$ 测试曲线,计算得出对应电压在不同光强下的响应率、外量子效率及探测率,并在不同偏压及光照下进行了 $I-t$ 测试,通过 $I-t$ 测试得到光暗电流比及探测器件的光稳定性。在 365 nm 及 254 nm 光照下探测性能的测试为钙钛矿单晶探测器的发展提供了系统的性能参考。所得主要研究结论如下:

a) 在相同电压下,三种单晶器件的响应率、外量子效率及探测率都随着光强的升高而降低。

b) MAPbI₃ 单晶器件稳定性较好,光暗电流比较大,均约为 4.9; MAPbBr₃ 单晶器件光暗电流比略佳,在 365 nm 及 254 nm 波长下分别达到 12.2 和 5.1,然而稳定性较差; MAPbCl₃ 单晶器件稳定性较好,但光暗电流分别较低,在 365 nm 及 254 nm 波长下分别为 1.8 和 1.4。

参考文献:

[1] Monroy E, Omn s F, Calle F. Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors[J]. Semiconductor Science and Technology, 2003, 18(4): R33-R51.
 [2] Ghezzi D, Antognazza M R, dal Maschio M, et al. A hybrid bioorganic interface for neuronal photoactivation[J]. Nature Communications, 2011, 2: 166.

254 nm 两种光照下,MAPbI₃ 稳定性较好,光暗电流比较大,均约为 4.9; MAPbBr₃ 光暗电流比略佳,在 365 nm 及 254 nm 波长下分别达到 12.2 和 5.1,然而稳定性较差; MAPbCl₃ 稳定性较好,但光暗电流分别较低,在 365 nm 及 254 nm 波长下分别为 1.8 和 1.4。

[3] Razeghi M, Rogalski A. Semiconductor ultraviolet detectors[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 79(10): 7433-7473.
 [4] Manga K K, Wang J Z, Lin M, et al. High-performance broadband photodetector using solution-processible PbSe-TiO₂-graphene hybrids[J]. Advanced Materials, 2012, 24(13): 1697-1702.
 [5] Zhang H B, Zhang X J, Liu C, et al. High-responsivity, high-detectivity, ultrafast topological insulator Bi₂Se₃/silicon heterostructure broadband photodetectors[J]. ACS Nano, 2016, 10(5): 5113-5122.
 [6] 朱晓秀,葛咏,李建军,等.量子点增强硅基探测成像器件的研究进展[J].中国光学,2020,13(1):62-74.
 [7] Barone P W, Baik S, Heller D A, et al. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes[J]. Nature Materials, 2004, 4(1): 86-92.
 [8] 陶泽军,霍婷婷,尹欢,等.基于碳管/石墨烯/GaAs 双异质结自驱动的近红外光电探测器[J].半导体光电,2020,41(2):164-168.
 [9] Jin Y Z, Wang J P, Sun B Q, et al. Solution-processed ultraviolet photodetectors based on colloidal ZnO nanoparticles[J]. Nano Letters, 2008, 8(6): 1649-1653.
 [10] Bie Y Q, Liao Z M, Zhang H Z, et al. Self-powered, ultrafast, visible-blind UV detection and optical logical operation based on ZnO/GaN nanoscale p-n junctions[J]. Advanced Materials, 2011, 23(5): 649-653.
 [11] Devan R S, Patil R A, Lin J H, et al. One-dimensional metal-oxide nanostructures: recent developments in synthesis, characterization, and applications[J].

- Advanced Functional Materials, 2012, 22(16): 3326-3370.
- [12] Dasgupta N P, Sun J W, Liu C, et al. 25th anniversary article: Semiconductor nanowires-synthesis, characterization, and applications[J]. Advanced Materials, 2014, 26(14): 2137-2184.
- [13] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells[J]. Nature Photonics, 2014, 8(7): 506-514.
- [14] Lin K B, Xing J, Quan L N, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent[J]. Nature, 2018, 562(7726): 245-248.
- [15] Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, et al. Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers [J]. Advanced Materials, 2016, 28(32): 6804-6834.
- [16] 陈洪宇, 卞万朋, 王月飞, 等. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 表面修饰对 SnO_2 基光电探测器性能的影响[J]. 发光学报, 2019, 40(10): 1261-1266.
- [17] Zhao Y X, Zhu K. Solution chemistry engineering toward high-efficiency perovskite solar cells[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(23): 4175-4186.
- [18] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, et al. Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(1): 151-157.
- [19] Qin X, Yao Y F, Dong H L, et al. Inside cover: perovskite photodetectors based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2016, 11(19): 2603.
- [20] Xu Q, Shao W Y, Li Y, et al. High-performance surface barrier X-ray detector based on methylammonium lead tribromide single crystals[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(10): 9679-9684.
- [21] Liu H, Wei X F, Zhang Z X, et al. Microconcave MAPbBr_3 single crystal for high-performance photodetector[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(4): 786-792.
- [22] Ding J X, Jing L, Cheng X H, et al. Design growth of MAPbI_3 single crystal with (220) facets exposed and its superior optoelectronic properties[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(1): 216-221.
- [23] Zhang Y, Liu Y, Yang Z, et al. High-quality perovskite MAPbI_3 single crystals for broad-spectrum and rapid response integrate photodetector[J]. Journal of Energy Chemistry, 2018, 27(3): 722-727.

(责任编辑:刘国金)