



# 氯化甲胺对甲胺铅溴钙钛矿单晶的钝化

陈 航,林 萍,王 朋,崔 灿

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

**摘 要:** 为了减少甲胺铅溴(MAPbBr<sub>3</sub>)钙钛矿单晶的表面缺陷以提高其光电性能,采用氯化甲胺(MACl)的异丙醇溶液对机械打磨后的 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶进行钝化。通过扫描电子显微镜(SEM)、光致发光谱(PL)、时间分辨光致发光衰减谱(TRPL)、X 射线衍射图谱(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)和紫外光电子能谱(UPS)对 MACl 钝化后的 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶的结构与形貌进行表征和分析;采用钝化后的单晶制备光电探测器,考察 MACl 钝化对 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶的光电性能的影响。结果表明:经 MACl 钝化,机械打磨后的 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶表面重新结晶,载流子寿命增大 4.5 倍,在形貌优化的同时有效减少了单晶的表面缺陷。氯离子的引入改变了单晶表面的晶格间距与能带结构,增大了单晶与电极之间的势垒,可使暗电流减少 2 个数量级,光暗电流比提高 1 个数量级,探测率提高近 5 倍。MACl 钝化法简易高效,成本低廉,为 MAPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿单晶高性能光电探测器的开发应用提供了可行性方案。

**关键词:** 甲胺铅溴;钙钛矿单晶;氯化甲胺;钝化;光电探测器

**中图分类号:** TB33

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2023)01-0069-09

**引文格式:**陈航,林萍,王朋,等. 氯化甲胺对甲胺铅溴钙钛矿单晶的钝化[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2023,49(1):69-77.

**Reference Format:** CHEN Hang, LIN Ping, WANG Peng, et al. Passivation of methylamine lead bromide perovskite single crystal by methylamine chloride[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023,49(1):69-77.

## Passivation of methylamine lead bromide perovskite single crystal by methylamine chloride

CHEN Hang, LIN Ping, WANG Peng, CUI Can

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

**Abstract:** To reduce the surface defects of methylamine lead bromide (MAPbBr<sub>3</sub>) perovskite single crystal and improve its photoelectric properties, methylamine chloride (MACl) isopropanol solution was used to passivate the mechanically polished MAPbBr<sub>3</sub> single crystal. The structure and morphology of MACl-passivated MAPbBr<sub>3</sub> single crystal were characterized by SEM, PL, TRPL, XRD, XPS, and UPS, and the photodetector based on the passivated single crystal was fabricated to analyze the effect of MACl passivation on photoelectric properties of MAPbBr<sub>3</sub> single crystal. The results have shown that MACl passivation can recrystallize the polished surface of MAPbBr<sub>3</sub> single crystal, optimize its morphology, reduce its surface defects, and increase the carrier lifetime by 4.5 times. Furthermore, the introduction of Cl-changes the lattice spacing and bandgap on the surface of the single crystal, increases the potential barrier between the single crystal and the electrode, reduces the dark current by two orders of magnitude, improves the light-dark current ratio by one order of magnitude, and enhances the detectivity by nearly 5

收稿日期: 2022-04-29 网络出版日期:2022-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(11804300)

作者简介: 陈 航(1997—),男,江苏扬州人,硕士研究生,主要从事光电探测器方面的研究。

通信作者: 林 萍,E-mail: pinglin@zstu.edu.cn

times. This feasible, efficient, and low-cost MACl passivation strategy has proved great practical potential in the development and application of MAPbBr<sub>3</sub> perovskite single crystal based high-performance photodetector.

**Key words:** methylamine lead bromide; perovskite single crystal; methylamine chloride; passivation; photodetector

## 0 引言

近年来,有机无机杂化钙钛矿材料 MABX<sub>3</sub> (MA=CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>; B=Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>; X=I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>)受到了太阳能电池领域众多研究者的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。由于具有带隙可调、高光吸收系数<sup>[3-6]</sup>、长载流子扩散长度<sup>[7-8]</sup>和高载流子迁移率<sup>[9-10]</sup>等诸多优异的光电性能,杂化钙钛矿材料在发光二极管<sup>[11-13]</sup>、光电探测器<sup>[3-4]</sup>和激光器<sup>[14-16]</sup>等光电应用领域也具有很大的潜力。然而,由于钙钛矿薄膜复杂的结构、大量的晶界和缺陷<sup>[17-19]</sup>等因素导致其水热稳定性差<sup>[20-22]</sup>和显著迟滞<sup>[23]</sup>等问题,使钙钛矿薄膜不利于制备精密的光电探测器件。相比之下,钙钛矿单晶具有结构长程有序、带隙更窄<sup>[24]</sup>、缺陷更少<sup>[9-10,25]</sup>、稳定性更佳等特征,有利于提高器件的光吸收系数<sup>[3-4,26]</sup>和载流子输运能力<sup>[27-28]</sup>,更适合于光电探测器的开发与应用<sup>[29]</sup>。

目前,升温结晶法、反溶剂扩散法等单晶生长方法已被广泛用于制备高质量的钙钛矿单晶。然而,单晶表面的缺陷仍然不可避免。Peng等<sup>[30]</sup>通过钙钛矿单晶的电化学阻抗图谱发现卤素离子存在明显的离子迁移现象,这使卤素离子在单晶表面积累或扩散到传输层,产生大量的表面缺陷。Wu等<sup>[31]</sup>采用稳态光致发光谱和时间分辨光致发光衰减谱分析甲胺铅溴(MAPbBr<sub>3</sub>)钙钛矿单晶的表面动力学和体动力学,发现载流子寿命在单晶内部高达34 ns,而在表面仅为1 ns,从单晶内部到外部的缺陷态密度也由 $5.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 上升至 $6.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。此外,制备单晶器件,需要对单晶进行切割或表面打磨以获得合适的尺寸及光滑表面。2016年,Liu等<sup>[32]</sup>就提出了大尺寸钙钛矿单晶切片的方案。2020年,Zhang等<sup>[33]</sup>通过机械打磨使超大尺寸的MAPbBr<sub>3</sub>单晶便于实现器件设计与研究。但是,切割或表面打磨进一步加剧了单晶表面的缺陷问题。探索表面缺陷俘获载流子对单晶光电性能的影响,以研究钝化单晶表面对提高钙钛矿单晶光电探测器性能,具有重要意义。

目前单晶表面钝化工艺主要沿用薄膜钝化工艺。Song等<sup>[34]</sup>用碘化甲胺(MAI)的异丙醇反溶剂溶液旋

涂 MAPbI<sub>3</sub> 单晶薄膜表面,发现甲胺(MA<sup>+</sup>)离子和碘(I<sup>-</sup>)离子可以填补单晶表面的空位并抑制金属 Pb 缺陷,降低单晶表面的缺陷态密度,有效提高器件的稳定性。这种采用离子组分钝化的方法为单晶的表面钝化提供了新的思路,但是旋涂法不适用于大尺寸的单晶。Huang等<sup>[35]</sup>创造性地将 p 型 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶浸泡在 n 型甲胺铅碘(MAPbI<sub>3</sub>)的丁内酯(GBL)饱和溶液内,使 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶表面再生长了一层 MAPbI<sub>3</sub>,形成了异质结器件,扩展了器件的光吸收范围和光致发光波段。在单晶表面再生长另一种新组分单晶构成异质结器件的方法,虽然提升了器件的光电性能,然而成本较高,工艺繁琐。

本文采用升温结晶法制备 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶,使用 MACl 异丙醇溶液分别浸泡机械打磨后的单晶,分析 MACl 钝化后的 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶的结构与形貌,研究 MACl 钝化时间对 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶表面的形貌以及光生载流子寿命的影响;用钝化后最优形貌的单晶制备光电探测器,研究 MACl 钝化对器件性能的影响并分析其机理。该钝化方法成本低廉,有效地减少单晶的表面缺陷,提升了单晶器件的光电性能,为 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶光电探测器的产业化开发与应用提供了高效的可行性方案。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

溴化甲胺(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Br, 99.99%)、氯化甲胺(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl, 99.99%)和溴化铅(PbBr<sub>2</sub>, 99.95%)均购自西安宝莱特光电科技有限公司;二甲基甲酰胺(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO, 99.80%)、异丙醇(CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>, 99.90%)和无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99.90%)均购自上海阿拉丁生化科技有限公司;金丝(Au, 99.99%)购自河北覃邦新材料科技有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶的制备

分别称量 2.642 g 的 PbBr<sub>2</sub> 粉末以及 0.806 g 的 MABr 粉末置于规格为 10 mL 的烧杯中,使用移液枪移取 4 mL DMF 溶液加入烧杯,搅拌至完全溶

解,配置出 1.8 mol/L 的  $\text{MAPbBr}_3$  前驱体溶液。将前驱体溶液放入恒温干燥箱中,于 80 °C 加热约 30 min,直至烧杯底部出现若干 1~2 mm 见方的籽晶,挑选体积较小且形貌优良的无瑕疵晶。在另一烧杯配置相同的  $\text{MAPbBr}_3$  前驱体溶液,将籽晶置于烧杯底部中心位置,用锡纸密封烧杯口,升温至 30 °C 使前驱体溶液饱和;观察到籽晶停止溶解且恢复立方形貌后,开始以 1 °C/d 的速率升温到 40 °C,之后以 2 °C/d 升温至 60 °C,在 60 °C 保持 12 h,之后取出单晶,使用滤纸擦干表面的前驱体溶液,再用异丙醇溶液清洗,最后使用滤纸擦干。

对单晶表面进行机械打磨以获得平整表面。先用 7000 目水砂纸粗磨单晶的上下表面,接触烧杯底生长的单晶下表面是凹陷的,需磨至与上表面平行;再使用 10000 目砂纸细磨上下表面,直至单晶再次呈现透明状态;最后使用抛光板将机械打磨的表面抛光直至光滑。

### 1.2.2 MACl 异丙醇溶液的钝化

用称量纸量取 20 mg MACl 粉末,转移至 50 mL 烧杯。再量取 40 mL 异丙醇溶液倒入烧杯,用锡纸将烧杯封口,使用磁力搅拌器搅拌至 MACl 粉末完全溶解,配置出 0.5 g/L 的 MACl 溶液,将溶液转移至样品瓶封口,保存至干燥箱备用。

表面钝化过程是将机械打磨后的  $\text{MAPbBr}_3$  单晶在以异丙醇为溶剂的 0.5 g/LMACl 溶液中分别浸泡 1、2、3 h,然后用 50 °C 加热台快速烘干样品,放入干燥箱保存。

### 1.2.3 $\text{MAPbBr}_3$ 单晶光电探测器的制备

本文采用的器件电极均为叉指电极,电极规格为长 3500  $\mu\text{m}$ 、宽 200  $\mu\text{m}$  的 5 对叉指,叉指间沟道宽度为 100  $\mu\text{m}$ 。通过 RH400 高真空薄膜蒸镀系统制备金电极,Au 靶材速率稳定在 0.03~0.04 nm/s,蒸镀厚度为 100 nm。

## 1.3 测试与表征

使用 Hitachi S-4800 microscope 热场发射扫描电子显微镜表征单晶的微观形貌和元素能谱;通过 D8-discover X 射线衍射仪(XRD)表征钝化前后单晶的晶体结构;利用 K-ALPHA X 射线光电子能谱表征 Cl 的成键情况;采用 Fluotime 300 稳态/瞬态光谱仪测量钝化前后  $\text{MAPbBr}_3$  单晶的光致发光谱(PL)以及时间分辨光致发光衰减谱(TRPL);使用 Keithley 2400 电学测试平台测试钝化前后的单晶光电特性;采用 Shimadzu UV-2600 紫外分光光度计(UV-vis)和 PHI 5000 Versaprobe III 型紫外光电子能谱仪(UPS)

分析钝化后  $\text{MAPbBr}_3$  单晶的能带变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MACl 钝化对 $\text{MAPbBr}_3$ 单晶微观形貌和载流子输运的影响

机械打磨以及 MACl 钝化后的  $\text{MAPbBr}_3$  单晶 SEM 图像如图 1 所示。从图 1(a)可以看出,机械打磨后的单晶表面存在较多磨碎的颗粒,裂缝和划痕等粗糙的形貌特征。经过 MACl 钝化,单晶表面形貌发生了明显的变化。如图 1(b),MACl 钝化 1 h 后单晶的粗糙表面开始变得光滑,虽然粗糙颗粒依稀可见,但裂缝已经被充分填补;图 1(c)中,2 h 钝化后表面的粗糙颗粒以及裂痕完全消失,形成光滑的新表面。然而,如图 1(d)所示,浸泡 3 h 之后单晶表面形貌变差,出现了成簇的微晶结构和较大的空隙,且微晶尺寸超过了电极的厚度,无法制备可测试的器件。因此,形貌分析表明钝化 1~2 h 能够修复机械打磨产生的破损表面并形成新表面。

图 2 是机械打磨以及 MACl 钝化 1~3 h 后  $\text{MAPbBr}_3$  单晶的光致发光谱。如图 2(a)所示,未钝化的单晶特征峰位于 543 nm,与文献[35]报道结果相似。随着 MACl 钝化时间延长,特征峰不断蓝移,如图 2(b)—(d)所示,钝化 1 h 的  $\text{MAPbBr}_3$  单晶的特征峰蓝移至 541 nm,钝化 2 h 的单晶蓝移至 536 nm,钝化 3 h 的单晶蓝移至 531 nm。这是由于 MACl 钝化修复了  $\text{MAPbBr}_3$  单晶的表面缺陷,使辐射复合的能量提高,导致光致发光的特征峰发生了蓝移<sup>[36]</sup>。此外,如图 2(d)所示,钝化 3 h 的单晶图谱中还出现了 495 nm 的新发光峰,表明图 1(d)中的微晶组分为 Cl 比例较高的混卤钙钛矿组分<sup>[24]</sup>。

图 3 是不同时间下 MACl 钝化后所得  $\text{MAPbBr}_3$  单晶的时间分辨光致发光衰减谱,反映出了光致载流子寿命的宏观结果。钙钛矿单晶表面悬挂键、表面态较多导致表面缺陷浓度高于内部缺陷浓度,因此表面的载流子平均寿命低于内部载流子。采用双指数拟合式(1)对时间分辨光致发光衰减谱进行分析,得到分别代表单晶表面与内部的短载流子寿命  $\tau_1$  和长载流子寿命  $\tau_2$ ,再通过式(2)得到单晶的平均载流子寿命  $\langle \tau \rangle$ <sup>[10]</sup>:

$$y = A_1 e^{\frac{-t}{\tau_1}} + A_2 e^{\frac{-t}{\tau_2}} \quad (1)$$

$$\langle \tau \rangle = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2)$$

其中: $A_1$  和  $A_2$  分别是短载流子寿命  $\tau_1$  和长载流



子寿命  $\tau_2$  的衰变振幅。

拟合结果与平均寿命的统计见表 1。图 3 中单晶的时间分辨光致衰减谱的变化规律与图 1 中的形貌变化相对应。如图 3(a)所示,原本的机械打磨后的表面形貌较差,载流子平均寿命仅为 8.69 ns;如图 3(b)所示,MACl 钝化 1 h 后,单晶寿命提升至 26.52 ns,说明随着形貌的优化,单晶表面缺陷减

少,非辐射复合被抑制,载流子寿命提升。钝化 2 h 后单晶形貌达到最优,单晶载流子平均寿命达到 39.52 ns。然而,钝化 3 h 后单晶的形貌较差,表面的微晶间缺陷过多,载流子寿命大幅下降至 12.88 ns。由此表明,MACl 钝化 2 h 后形貌最佳。下文中的 MACl 钝化皆指 MACl 钝化 2 h 后的单晶,未钝化指机械打磨后的单晶。

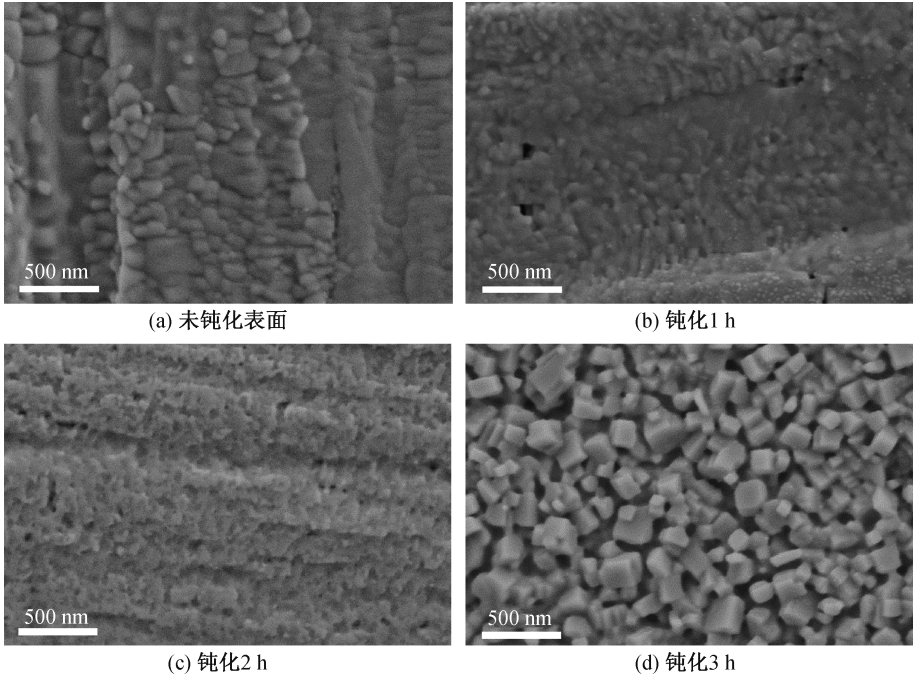


图 1 机械打磨以及 MACl 钝化 1~3 h 后 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶表面 SEM 图像

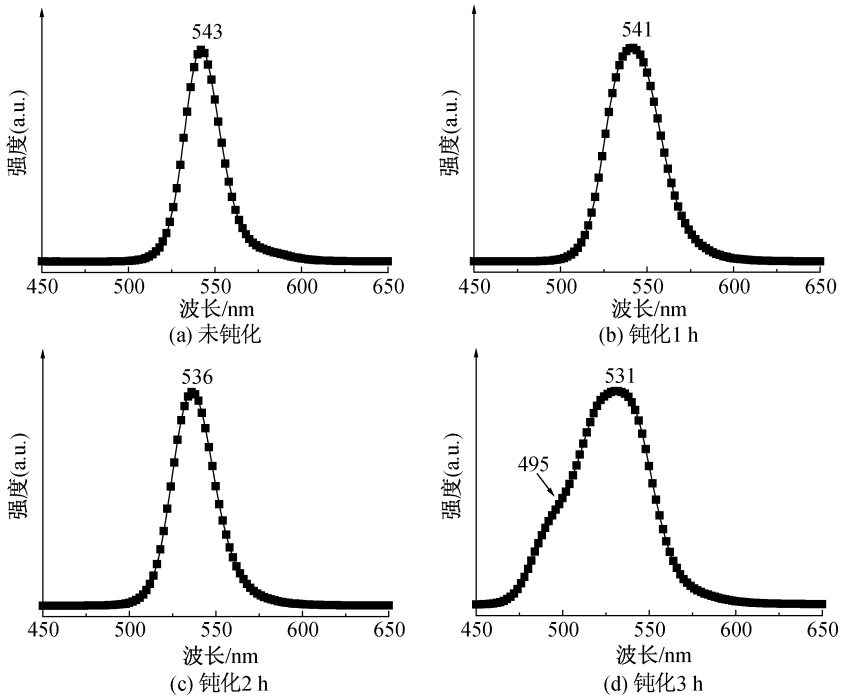


图 2 机械打磨以及 MACl 钝化 1~3 h 后 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶光致发光谱

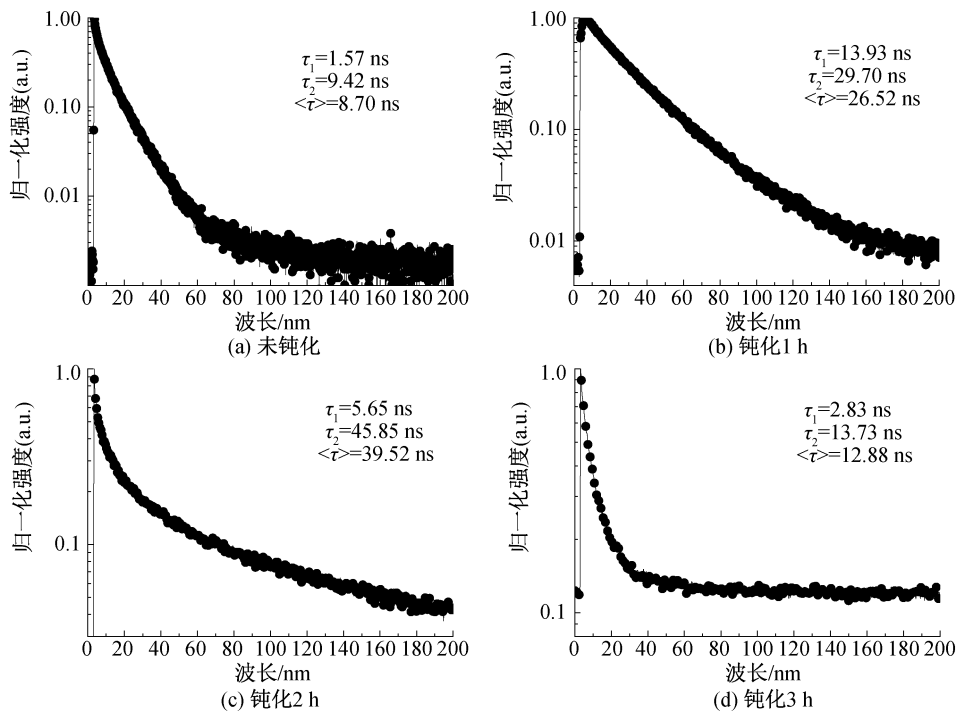


图 3 机械打磨以及 MAcl 钝化 1~3 h 后 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶时间分辨光致发光衰减谱

表 1 机械打磨以及 MAcl 钝化 1~3 h 后 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶时间分辨光致发光衰减谱载流子寿命

样品	$\tau_1/\text{ns}$	$A_1$	$\tau_2/\text{ns}$	$A_2$	$\langle\tau\rangle/\text{ns}$
未钝化	1.57	3529.95	9.42	5818.11	8.70
钝化 1 h	13.93	3438.34	29.70	6388.51	26.52
钝化 2 h	5.65	3545.20	45.85	2338.96	39.52
钝化 3 h	2.83	2527.06	13.73	6103.62	12.88

2.2 MAcl 钝化对 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶光电性能的影响

在单晶表面蒸镀 Au 叉指电极,将单晶制备成平面型光电探测器,对器件进行光暗电流的  $I$ - $V$  扫描测试。采用光强为  $10\text{ mW}/\text{cm}^2$  的  $525\text{ nm}$  发光

二极管作为光源,测试结果如图 4 所示。如图 4(a) 所示,未钝化的 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶器件在  $5\text{ V}$  偏压下的光电流为  $56.54\text{ }\mu\text{A}$ ,暗电流为  $2.33\text{ }\mu\text{A}$ ,光暗电流比为 24。如图 4(b)所示,MAcl 钝化后的单晶器件的  $I$ - $V$  曲线偏离了原点,表明器件的能带结构发生了变化,单晶与电极的势垒增大,使光暗电流都下降, $5\text{ V}$  偏压下的光电流降至  $20.42\text{ }\mu\text{A}$ ,暗电流仅为  $0.08\text{ }\mu\text{A}$ ,光暗电流比高达 225。以上结果表明,MAcl 钝化使暗电流大幅下降,极大地提高了器件的光暗电流比。

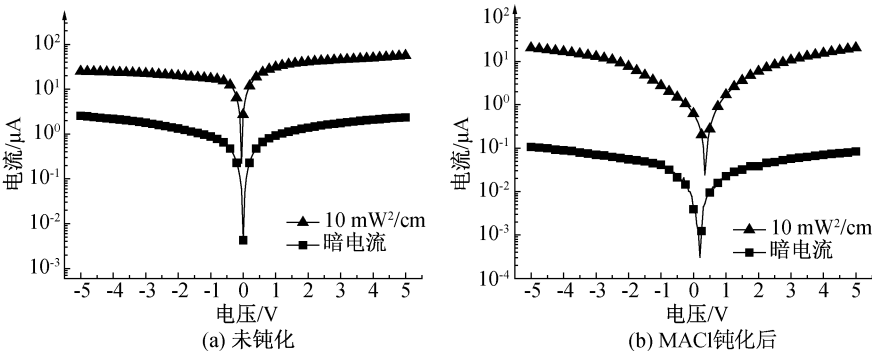


图 4 MAcl 钝化前后 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶光电探测器光暗电流  $I$ - $V$  测试曲线

响应度  $R$  和探测率  $D$  是衡量钙钛矿光电探测器性能的主要参数,这两个参数由下式计算而得<sup>[37]</sup>:

$$R=\frac{I_{\text{L}}-I_{\text{D}}}{P\times S}$$

(3)

$$D=\frac{R}{\sqrt{2e\times I_{\text{D}}/S}}$$

(4)

其中: $I_{\text{L}}$  和  $I_{\text{D}}$  为图 4 中  $I$ - $V$  测试的光暗电流, $\mu\text{A}$ ;  $P$  为光源功率密度, $\text{mW}/\text{cm}^2$ ;  $S$  为电极面积, $\text{cm}^2$ ;  $e$  为基本电荷量。

从式(3)可以看出: $R$ 反映了器件的光电转换效率的高低,而 $D$ 由 $R$ 和暗电流大小共同决定,反映了器件灵敏度的能力,即探测极限。图5比较了MACl钝化前后的 $R$ 和 $D$ 随电压变化曲线。如图5(a)所示,因为未钝化单晶的器件光电流较高,光暗电流差值大,5 V偏压下未钝化的器件响应度为 $2.23 \times 10^{-2}$  A/W,MACl钝化后变化为 $2.02 \times$

$10^{-2}$  A/W。然而由于未钝化器件的 $R$ 在0.5 V后趋于饱和,暗电流随电压增大而持续增大,导致 $D$ 随电压增大而降低, $D$ 在5 V偏压下仅 $7.82 \times 10^7$  Jones;钝化后的器件暗电流降低了2个数量级,同样条件下 $D$ 高达 $3.46 \times 10^8$  Jones,提升了近5倍。研究表明MACl钝化通过降低器件暗电流,有效地提升了器件的探测率。

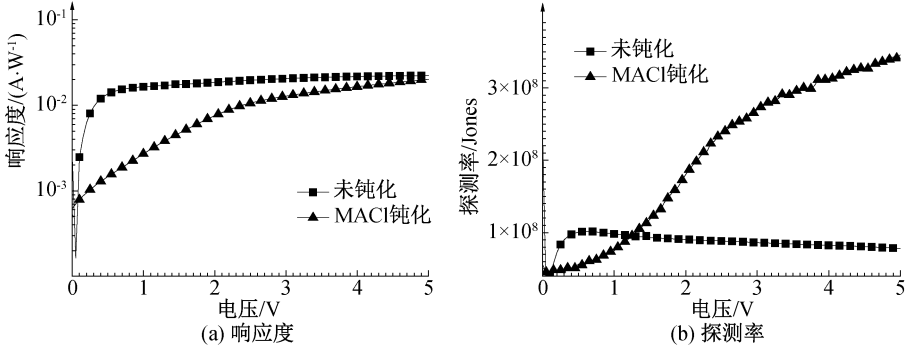


图5 MACl钝化前后MAPbBr<sub>3</sub>单晶光电探测器的响应度与探测率曲线

### 2.3 MACl钝化MAPbBr<sub>3</sub>单晶机理分析

图6为钝化前后单晶的XRD相结构表征和Cl元素结合能的XPS能谱。如图6(a)所示,钝化后单晶的X射线衍射图谱中尖锐的(100)和(200)衍射峰表明样品钝化后的表面组分仍是立方相,保持了原本的钙钛矿结构。MAPbBr<sub>3</sub>单晶(100)晶面的衍射峰由 $15.05^\circ$ 红移至 $15.18^\circ$ , (200)晶面也由

$30.27^\circ$ 红移至 $30.60^\circ$ ,表明晶格间距变小。XPS能谱显示,钝化后单晶在198.0 eV和199.8 eV处测得了Cl 2p轨道的特征峰,其中198.0 eV的特征峰是Pb-Cl键,表明MACl的钝化过程中Cl<sup>-</sup>离子与单晶表面组分结合,组成新的混合卤素组分,从而达到表面形貌修复和缺陷钝化的效果。

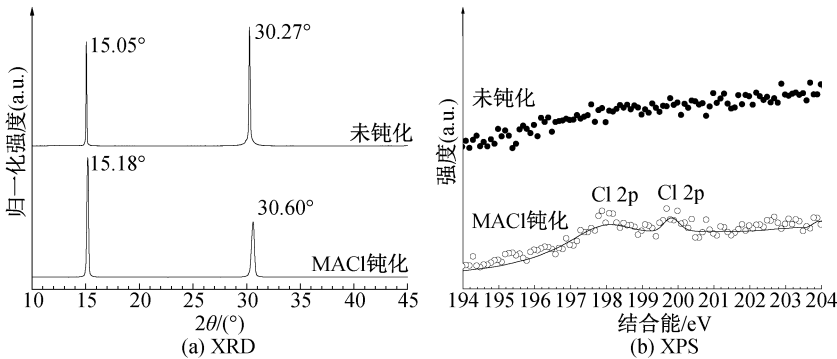


图6 MACl钝化前后MAPbBr<sub>3</sub>单晶相结构与Cl元素表征

通过UV-vis和UPS测试来分析MACl钝化前后的单晶表面的能带变化,结果如图7所示。从图7(a)中可以看出,MACl钝化前后的吸收曲线几乎重合。带隙宽度 $E_g$ 可以根据UV-vis转换的Tauc曲线得到<sup>[10]</sup>,如下:

$$ah\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

其中: $\alpha$ 为光吸收系数; $h\nu$ 为入射光子的能量,eV; $C$ 为常数;指数 $n$ 取决于样品是直接带隙还是间接带隙,MAPbBr<sub>3</sub>单晶是典型的直接带隙半导体, $n=1/2$ 。根据Tauc曲线线性部分的切线与 $y=0$ 轴的

交点可以计算样品的带隙宽度。如图7(b)所示,钝化前后的单晶带隙没有变化,仍为2.18 eV。如图7(c)所示,MACl钝化前后的UPS二次电子截止边 $E_{\text{cut-off}}$ 分别为16.75 eV和16.80 eV,根据 $E_{\text{cut-off}}$ 可以算出半导体的费米能级 $E_F$ <sup>[38]</sup>,如下:

$$E_F = E_{\text{cut-off}} - 21.22 \quad (6)$$

其中:21.22是设备激发光参数,eV。计算得出未钝化单晶的 $E_F$ 为-4.47 eV,MACl钝化后 $E_F$ 变为-4.42 eV,根据价带截止边 $E_{F,\text{edge}}$ 以及 $E_F$ 间关系可以计算出单晶钝化前后的价带 $E_{\text{VB}}$ <sup>[39]</sup>,公式

如下:

$$E_{VB}=E_F-E_{F,edge} \tag{7}$$

如图 7(d) 所示,未钝化单晶的价带截止边  $E_{F,edge}$  为-1.02 eV,而钝化后  $E_{F,edge}$  为-1.42 eV,

对应的  $E_{VB}$  钝化前为-5.50 eV,钝化后为-5.84 eV。价带的变化使 p 型半导体 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶与金电极之间的势垒增大,阻碍了载流子的传输,因此钝化后的单晶的暗电流远小于未钝化单晶。

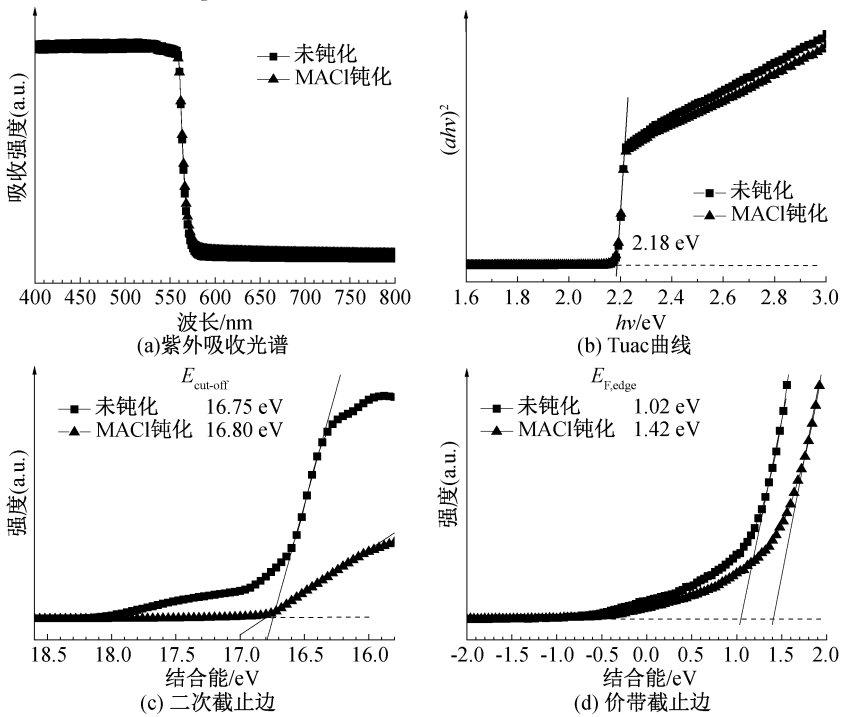


图 7 MACl 钝化后 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶 UPS、UV-vis 吸收光谱以及 Tauc 曲线

基于以上分析,MACl 钝化后的单晶能带图如图 8 所示。未钝化单晶价带能级为-5.50 eV,导带能级为-3.32 eV,值得注意的是未钝化的 p 型 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶的价带能级与 Au 电极的功函数(-5.10 eV)间形成的势垒较小。而 MACl 钝化后,单晶表面的价带能级变为-5.84 eV,导带能级位于-3.66 eV,单晶表面价带与电极间的势垒增大,这也解释了图 4(b)中钝化后的单晶的  $I-V$  曲线偏离原点的现象,需要额外的外加偏压来克服增大的势垒。MACl 钝化使势垒增大,有效抑制暗电流,因此钝化后的单晶器件的光暗比显著提高。

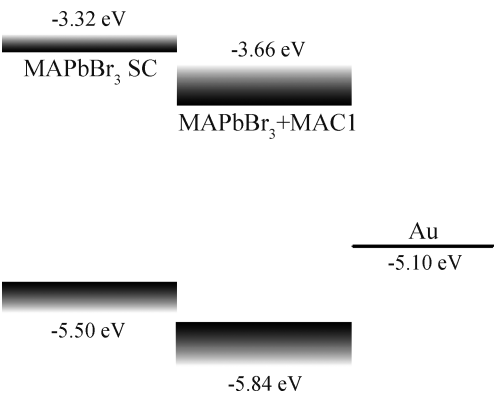


图 8 MACl 钝化后 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶探测器能带示意

3 结 论

本文采用升温结晶法制备了 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶,并通过 MACl 钝化法对机械打磨的 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶表面进行钝化,并分析了 MACl 钝化对 MAPbBr<sub>3</sub> 单晶表面形貌和光电性能的影响和机理。所得主要结论如下:

- a)单晶的表面形貌在钝化过程中不断优化,尤其是 MACl 钝化 2 h 后,原本的粗糙形貌彻底消失并生长出较平整的新表面;MACl 钝化减少了单晶表面缺陷,抑制了非辐射复合;钝化 2 h 后,单晶稳态光致发光特征峰由 541 nm 蓝移至 536 nm,光生载流子寿命由 8.70 ns 延长至 39.52 ns。
- b)器件的  $I-V$  测试结果显示,在 5 V 偏压下,未钝化的单晶器件暗电流为 2.33  $\mu A$ ,钝化后降至 0.08  $\mu A$ ,光暗电流比提高 1 个数量级,探测率  $D$  由  $7.82 \times 10^7$  Jones 提升至  $3.46 \times 10^8$  Jones;钝化后单晶(100)晶面的衍射峰由 15.05° 红移至 15.18°, (200)晶面也由 30.27° 红移至 30.60°,表明钝化使单晶表面生长出晶格间距较小的新组分。
- c)钝化后 Cl<sup>-</sup> 的引入使 Cl 2p 轨道出现了 Cl-Pb

键特征峰,证明实现钝化的新组分是由 MACl 与单晶原表面反应所生成的;MACl 钝化形成的新组分使表面的价带由  $-5.50\text{ eV}$  下降至  $-5.84\text{ eV}$ ,增大了势垒,阻碍了载流子向金电极的传输,从而降低暗电流。

本文提出的 MACl 钝化法简易高效,成本低廉,能够有效修复  $\text{MAPbBr}_3$  单晶受损的表面形貌,钝化表面缺陷,提升单晶器件光电探测器的性能,为  $\text{MAPbBr}_3$  单晶光电探测器的开发与大规模应用提供了一种可行的改进策略。

## 参考文献:

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [2] Kim M, Jeong J, Lu H Z, et al. Conformal quantum dot- $\text{SnO}_2$  layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells[J]. *Science*, 2022, 375(6578): 302-306.
- [3] 沈典典,张翔晖. 有机无机杂化型钙钛矿材料光电探测器研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2018, 37(2): 7-18.
- [4] Saidaminov M I, Abdelhady A L, Murali B, et al. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7586.
- [5] Jeon N J, Noh J H, Yang W S, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells[J]. *Nature*, 2015, 517(7535): 476-480.
- [6] Hodes G. Applied physics. Perovskite-based solar cells [J]. *Science*, 2013, 342(6156): 317-318.
- [7] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. *Science*, 2013, 342(6156): 341-344.
- [8] Zhumekenov A A, Saidaminov M I, Haque M A, et al. Formamidinium lead halide perovskite crystals with unprecedented long carrier dynamics and diffusion length [J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(1): 32-37.
- [9] Dong Q F, Fang Y J, Shao Y C, et al. Electron-hole diffusion lengths  $> 175\text{ }\mu\text{m}$  in solution-grown  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals[J]. *Science*, 2015, 347(6225): 967-970.
- [10] Shi D, Adinolfi V, Comin R, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals [J]. *Science*, 2015, 347(6221): 519-522.
- [11] 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.
- [12] Cao Y, Wang N N, Tian H, et al. Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures[J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 249-253.
- [13] Yang X L, Zhang X W, Deng J X, et al. Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 570.
- [14] Zhu H M, Fu Y P, Meng F, et al. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(6): 636-642.
- [15] He X X, Liu P, Wu S N, et al. Multi-color perovskite nanowire lasers through kinetically controlled solution growth followed by gas-phase halide exchange [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(48): 12707-12713.
- [16] Ren K K, Wang J, Chen S Q, et al. Realization of perovskite-nanowire-based plasmonic lasers capable of mode modulation[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2019, 13(7): 1800306.
- [17] Ball J M, Petrozza A. Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16149.
- [18] Li D H, Wu H, Cheng H C, et al. Electronic and ionic transport dynamics in organolead halide perovskites [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 6933-6941.
- [19] She X J, Chen C, Divitini G, et al. A solvent-based surface cleaning and passivation technique for suppressing ionic defects in high-mobility perovskite field-effect transistors[J]. *Nature Electronics*, 2020, 3(11): 694-703.
- [20] Bi C, Shao Y C, Yuan Y B, et al. Understanding the formation and evolution of interdiffusion grown organolead halide perovskite thin films by thermal annealing[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(43): 18508-18514.
- [21] Dualeh A, T  treault N, Moehl T, et al. Effect of annealing temperature on film morphology of organic-inorganic hybrid perovskite solid-state solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(21): 3250-3258.
- [22] Li D H, Cheng H C, Wang Y L, et al. The effect of thermal annealing on charge transport in organolead halide perovskite microplate field-effect transistors[J].



- Advanced Materials, 2017, 29(4): 1601959.
- [23] Chen Z L, Turedi B, Alsalloum A Y, et al. Single-crystal MAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells exceeding 21% power conversion efficiency[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(6): 1258-1259.
- [24] Fang Y J, Dong Q F, Shao Y C, et al. Highly narrowband perovskite single-crystal photodetectors enabled by surface-charge recombination[J]. Nature Photonics, 2015, 9(10): 679-686.
- [25] Huang J S, Yuan Y B, Shao Y C, et al. Understanding the physical properties of hybrid perovskites for photovoltaic applications[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2: 17042.
- [26] Chen M M, Shan X, Geske T, et al. Manipulating ion migration for highly stable light-emitting diodes with single-crystalline organometal halide perovskite microplatelets[J]. ACS Nano, 2017, 11(6): 6312-6318.
- [27] Song J M, Feng X P, Li H Y, et al. Facile strategy for facet competition management to improve the performance of perovskite single-crystal X-ray detectors[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(9): 3529-3535.
- [28] Li H Y, Song J M, Pan W T, et al. Sensitive and stable 2D perovskite single-crystal X-ray detectors enabled by a supramolecular anchor[J]. Advanced Materials, 2020, 32(40): 2003790.
- [29] 刘艳珍,李国辉,崔艳霞,等. 钙钛矿光电探测器的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(1): 9-28.
- [30] Peng W, Aranda C, Bakr O M, et al. Quantification of ionic diffusion in lead halide perovskite single crystals[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(7): 1477-1481.
- [31] Wu B, Nguyen H T, Ku Z, et al. Discerning the surface and bulk recombination kinetics of organic-inorganic halide perovskite single crystals [J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(14): 551-559.
- [32] Liu Y C, Zhang Y X, Yang Z, et al. Thinness- and shape-controlled growth for ultrathin single-crystalline perovskite wafers for mass production of superior photoelectronic devices[J]. Advanced Materials, 2016, 28(41): 9204-9209.
- [33] Zhang L L, Cui S Y, Guo Q, et al. Anisotropic performance of high-quality MAPbBr<sub>3</sub> single-crystal wafers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(46): 51616-51627.
- [34] Song Y L, Bi W H, Wang A R, et al. Efficient lateral-structure perovskite single crystal solar cells with high operational stability [J]. Nature Communications, 2020, 11: 274.
- [35] Huang Q Y, Li Z, Chen X Y, et al. Investigating the iodide and bromide ion exchange in metal halide perovskite single crystals and thin films[J]. Chemical Communications, 2021, 57(50): 6125-6128.
- [36] Song Y L, Li L Q, Bi W H, et al. Atomistic surface passivation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite single crystals for highly sensitive coplanar-structure X-ray detectors[J]. Research, 2020, 2020: 1-10.
- [37] Lian Z P, Yan Q F, Lv Q R, et al. High-performance planar-type photodetector on (100) facet of MAPbI<sub>3</sub> single crystal[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 16563.
- [38] Chen J, Seo J Y, Park N G. Simultaneous improvement of photovoltaic performance and stability by in situ formation of 2D perovskite at (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.88</sub>(CsPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.12</sub>/CuSCN interface[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(12): 1702714.
- [39] Park M, Kim J Y, Son H J, et al. Low-temperature solution-processed Li-doped SnO<sub>2</sub> as an effective electron transporting layer for high-performance flexible and wearable perovskite solar cells[J]. Nano Energy, 2016, 26: 208-215.

(责任编辑:刘国金)