

钙钛矿光电探测器的研究进展

刘艳珍, 李国辉, 崔艳霞*, 冀婷, 郝玉英

太原理工大学物理与光电工程学院新型传感与智能控制教育部重点实验室, 山西 太原 310024

摘要 钙钛矿材料因其可调带隙工程、高吸收系数、长程平衡载流子传输距离等光学、电学特性而在光电探测领域表现出光明的应用前景。钙钛矿晶体包含了微晶/多晶薄膜、块体单晶和低维纳米单晶等不同形貌。依次介绍了基于不同形貌钙钛矿晶体制成的光电导型、光伏型、晶体管型与光电倍增型光电探测器的发展历史及研究现状,展示了不同类型器件在光谱响应率、探测率及响应速度等性能参数方面所表现出的不同特征。总结了钙钛矿光电探测器在柔性、窄带探测、自驱动及阵列化等特殊性能方面所取得的研究进展,并对钙钛矿光电探测器的发展前景进行了展望。

关键词 光学器件; 钙钛矿; 光电探测器; 光电导; 光伏; 晶体管; 光电倍增

中图分类号 O472

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.010001

Research Progress in Perovskite Photodetectors

Liu Yanzhen, Li Guohui, Cui Yanxia*, Ji Ting, Hao Yuying

Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System (Ministry of Education), College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 310024, China

Abstract Perovskite is a promising candidate for photodetector applications owing to its outstanding optical and electrical characteristics, such as a tunable bandgap, a high absorption co-efficiency, and a long and balanced carrier diffusion length. Perovskite crystals are diverse in their morphologies, which include micro and nano crystalline films, single crystalline bulks, and single crystalline nanocrystals. In this study, the photodetectors composed of perovskite crystals with different morphologies based on the principles of photoconductive, photovoltaic, field effect transistor, and photomultiplication are reviewed, which reveal different characteristics in terms of responsivity, detectivity, and response speed. The research progress of perovskite photodetectors is summarized in each of the aspects of flexibility, narrow band response, self-powered photodetection, and patterned array. A future prospect of perovskite photodetectors is also discussed.

Key words optical devices; perovskite; photodetector; photoconductive; photovoltaic; field effect transistor; photomultiplication

OCIS codes 230.5160; 160.6000

1 引言

光电探测器能够将入射光子转换为可被电极收集电子,按工作原理可以分为光电导型、光伏型、晶体管型、光电倍增型等。由于感光材料以及器件结构不同,探测器在响应波段、响应率、探测率、响应速度等方面表现迥异。这些性能各异的光电探测器可广泛用于图像传感、导弹制导、环境监测、夜视系

统等领域^[1-6]。

有机-无机杂化钙钛矿材料作为一种新兴的半导体材料,具有许多优良特性,例如直接带隙且带隙可调、吸收系数高且吸收波段覆盖紫外到近红外波段、载流子迁移率高且电子与空穴传输性能相对平衡等,在光电子器件领域得到研究者的广泛关注^[7-9]。这类杂化材料相比于单纯的有机聚合物材料,具有更加优异的载流子传输性能^[10-11],而相比于

收稿日期: 2018-05-18; 修回日期: 2018-07-08; 录用日期: 2018-07-18

基金项目: 国家自然科学基金(61775156, 61475109, 61605136)、山西省自然科学基金优秀青年科学基金(201701D211002)

* E-mail: yanxiacui@gmail.com

纯无机材料^[12],有机-无机杂化钙钛矿材料更容易成膜^[13-15]。钙钛矿材料已经在光伏器件领域取得了突破性进展,其功率转换效率超过了22.1%。同时,钙钛矿材料在光电探测、激光、电致发光等领域也表现出光明的应用前景^[16]。

研究表明,基于钙钛矿材料有望研制出新一代低成本、高性能光电探测器^[17],本文将围绕此主题展开综述。详细介绍了钙钛矿光电探测器的研究历史及现状。根据其原理,钙钛矿光电探测器主要包含了光电导型、光伏型、晶体管型及光电倍增型4种,依次介绍了基于这4种原理的光电探测器的研究进展。随后,介绍了钙钛矿光电探测器在阵列化、柔性、窄带、自驱动等特殊性能方面所取得的重要突破。最后,对未来钙钛矿光电探测器的研究前景进行了展望。

2 钙钛矿光电探测器的研究进展

有机-无机杂化钙钛矿材料(ABX_3)实现了分子水平上有机基团在无机晶格内的嵌入杂化,是一种新型的分子复合型晶体材料^[18]。典型的钙钛矿分子具有立方结构,有机阳离子 $[CH_3NH_3^+$ (以下缩写为 MA^+)、 $CHN_2H_4^+$]排列在晶格顶点,卤素离子(Cl^- 、 Br^- 或 I^-)位于面心,金属阳离子(Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 或 Ge^{2+})位于体心,占据X组成的八面体空隙^[19]。有机-无机杂化钙钛矿材料同时结合了有机分子与无机分子的优势,并弥补了二者各自的不足。其中,无机组分提供了载流子有序传输所必须分子网络,并能够提高此材料整体的热稳定性和机械稳定性,同时,有机组分使得该杂化材料易于大面积成膜,在器件的制备成本上表现出明显优势。

钙钛矿晶体包含了微晶/多晶薄膜、块体单晶和低维纳米单晶等形貌^[20]。目前,制作光伏电池主要利用具有微晶/多晶微观形貌的钙钛矿薄膜,其内部存在晶粒、晶界、孔隙和表面缺陷,即便如此,其器件性能已经远远超过有机光伏电池。其优异的器件性能一方面得益于其高的光吸收系数^[21-26],另一方面得益于其优良的载流子传输性能^[8]。与微晶/多晶钙钛矿薄膜相比,单晶钙钛矿进一步减少了晶界,大幅度降低了陷阱态密度,电子和空穴的迁移率进一步被提高,可用于实现性能更加优越的光电子器件^[27-32]。低维纳米单晶钙钛矿中,一维的纳米线、二维的纳米片也具有较低的陷阱态密度及较长的载流子传输距离。与块体单晶钙钛矿材料相比,纳米片或纳米线状的单晶钙钛矿还拥有独特的结构优势,

它们无需借助微纳刻蚀工艺,仅利用天然形成的端面,便可激发光学谐振模式,实现对入射光的操控。此外,低维纳米结构材料比表面积大、具有尺寸效应,易于集成,因而在激光器、光电探测等方面应用广泛^[11,33-35]。利用不同形貌的钙钛矿晶体制成的光电探测器在性能上不尽相同,这一节在介绍光电导型、光伏型、晶体管型以及光电倍增型等不同类型钙钛矿光电探测器时,特别地对钙钛矿层的形貌进行了区分。

2.1 光电导型钙钛矿光电探测器

光电导型探测器的工作原理基于光电导效应,在半导体材料两端加上叉指或条状电极构成光敏电阻,通常具有共面结构。半导体材料吸收入射光子的能量产生本征吸收或杂质吸收,形成非平衡载流子,而载流子浓度增大使材料电导率增大,当光敏电阻的两端加上适当的偏置电压,便有电流流过回路^[36]。光电导型器件光电流大小正比于器件有效光照面积,从而正比于电极间距。但是为了高效地收集载流子,电极间距应小于载流子传输距离,即使得光生载流子渡越时间小于光生载流子寿命。光生载流子寿命与渡越时间之比被定义为光电导增益因子,对于载流子迁移率大的半导体材料,当电极间距很小时,增益可以远超过100%^[37]。光电导型钙钛矿光电探测器较之其他两种常见类型,制作步骤最为简单。基于不同形貌钙钛矿晶体的光电导型探测器均有报道。

首先介绍基于多晶钙钛矿薄膜的光电导型探测器^[38-53]。2014年,Hu等^[41]在氧化铟锡(ITO)电极图案的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)柔性衬底上用旋涂法制作了 $MAPbI_3$ 薄膜,形成了结构为ITO/ $MAPbI_3$ /ITO的共面器件,实现了310~780 nm的宽谱光电探测,如图1(a)所示。在3 V偏压、365 nm光照射下,器件拥有较高的外量子效率(EQE) $1.19 \times 10^3\%$,相应的响应率为 $3.49 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,在3 V偏压、780 nm波长光照下,器件的响应率仅为 $0.0367 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。该器件的上升沿和下降沿时间约为0.1 s,响应速度较差。2015年,Guo等^[38]在基于 $MAPbI_{3-x}Cl_x$ 的光电导型探测器上旋涂了一层500 nm厚的CYTOP(抗水性含氟聚合物)薄膜,不仅明显改善了器件稳定性,还使得器件的响应时间缩短至 μs 量级,如图1(b)所示。同时,该器件对弱光的探测能力也很好,在强度为 $66 \text{ nW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 白光弱光照射下,器件的响应率为 $14.5 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。同年,Zhang等^[50]研究了 $MAPbI_3$ 薄膜形貌对探测器性

能的影响规律,他们在 MAPbI_3 钙钛矿前体溶液中加入不同摩尔量的 MACl 使得 MAPbI_3 薄膜从致密的薄膜状变为如图 1(c)所示的岛状网络。这种岛状网络结构在暗态下会阻碍载流子的传输,将暗电流维持在一个较低的数量级,在光照下,由于载流子浓度增大使得载流子传输并未受到影响。并且,岛状结构拥有大的比表面积,增加了光散射效应及光吸收,有利于提高亮电流。综合下来,岛状器件的亮暗电流比($I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$)较致密薄膜器件提高了一个

数量级,在 $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光照射下亮暗电流比达到 10^4 量级。该器件的响应速度约为 100 ms ,并且在 100°C 加热状态下,器件性能几乎维持不变。使用不同材料的金属电极对器件性能影响很大。2017 年 Zhao 等^[53]提出,铝和铜容易被氧化,不适合与钙钛矿薄膜直接接触作电极用,而金电极器件表现出极低的电流,实现了 10^6 的亮暗电流比,相比而言,使用银电极虽然升高了暗电流,但是器件响应率较金电极器件更高。

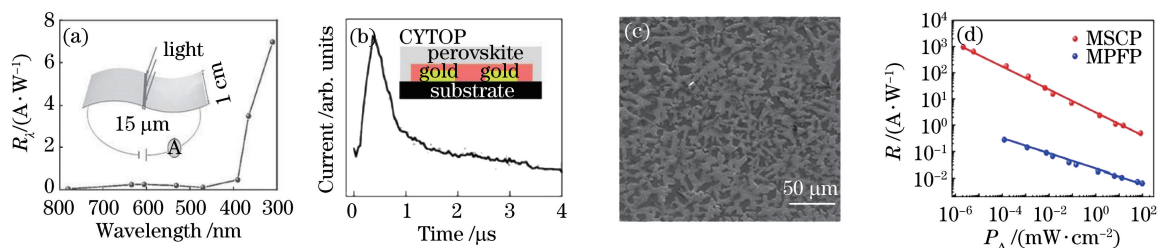


图 1 光电导型钙钛矿探测器的结构及性能图。(a) MAPbI_3 多晶薄膜薄膜光电探测器的结构示意图(插图)及其响应率随波长变化的关系图^[41]; (b) 含 CYTOP 保护层的 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 多晶薄膜光电探测器的结构示意图(插图)及其瞬态响应曲线^[38]; (c) 岛状形态的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 多晶薄膜^[50]; (d) 单晶钙钛矿探测器(MSCP)与多晶薄膜钙钛矿光电探测器(MPFP)在不同光强下的响应率对比图^[30]

Fig. 1 Structures and performances of photoconductive type perovskite photodetectors. (a) Device configuration (the inset) and the wavelength dependent responsivity for a MAPbI_3 polycrystalline film photodetector^[41]; (b) device configuration (the inset) and the transient response of a CYTOP-protected photodetector based on $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ polycrystalline film^[38]; (c) MAPbI_3 polycrystalline film with island-structured morphology^[50]; (d) comparison of irradiance power-dependent responsivity between a single crystalline perovskite photodetector (MSCP) and a polycrystalline film perovskite photodetector (MPFP)^[30]

用多晶钙钛矿薄膜制备的器件在不做特殊处理的情况下稳定性较差,基于厘米级块体单晶钙钛矿的光电导型探测器在稳定性上有明显突破^[30,40,54-62]。2015 年, Lian 等^[30]表征了块体大小为 1 cm 左右的高质量 MAPbI_3 单晶的光电导探测性能,该器件在空气环境下放置 40 天仍然保持原貌,光生电流无明显下降。他们利用叉指间距为 $20 \mu\text{m}$ 的金电极,测得器件的响应率达到 $1 \times 10^3 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$,相应的外量子效率为 $1.55 \times 10^4 \%$ 。相比 MPFP, MSCP 的响应率提高了 $2 \sim 3$ 个数量级,如图 1(d)所示。同时,该单晶探测器的响应速度也达到百微秒量级,而相同条件下制得的多晶器件的响应速度仅为百毫秒量级。随后, Ding 等^[59]又进一步利用不对称金属电极实现了自驱动的光电探测。2016 年, Liu 等^[54]利用饱和结晶法配合种子生长法制备了块体大小为 2 英寸(1 英寸 = 2.54 cm)的超大单晶,并利用金刚石线将块体单晶切割成了厚度为百微米量级的晶片,基于此制得的探测器阵列具有 $4.5 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的响应率及 10 ms 量级的响应速度。随

后,他们还直接通过模板限制法制得了厚度从百微米到毫米不同尺寸的单晶片,相应的器件具有类似的光电响应特性^[61]。针对块体单晶钙钛矿光电探测器,研究者们还开展了替换有机阳离子^[60]、替换卤素^[57]、替换金属阳离子^[55]等一系列工作。单晶钙钛矿具有非常陡峭的吸收带边,但是 Lin 等^[56]却发现低于带隙能量的波段,存在一个十分明显的亚带隙,在该波段范围内器件的光电响应也十分明显,他们认为该响应来源于晶体表面缺陷态导致的吸收。

相比于块体单晶钙钛矿,纳米线和纳米片状的单晶钙钛矿既拥有较低的缺陷态密度,同时还具有天然形成的结构边界,能够在纳米尺度实现对入射光的操控,还可以用于制备柔性器件^[63-70]。基于钙钛矿纳米线的光电导型探测器以 MAPbI_3 材料为主,部分报道中还有关于其他阳离子组分钙钛矿材料的研究^[22]。2014 年, Horvath 等^[69]首次制备了基于钙钛矿纳米线的光电导型探测器,他们通过饱和溶液结晶法制得了 MAPbI_3 纳米线,制成的器

件仅可实现 $5 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 的响应率,较前述的多晶薄膜器件及块体单晶器件低了好几个数量级。2015年,Deng等^[71]利用倾斜衬底的方法控制了溶液流动方向,使得衬底上的前驱液自上而下逐渐干燥,从而制备了整齐有序排列的 MAPbI_3 纳米线,他们在纳米线上蒸镀了间距为 $280 \mu\text{m}$ 的电极对,所获得的光电探测器性能优越,在 -5 V 偏压下,器件的响应率达到 $1.32 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,探测率为 $2.5 \times 10^{12} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$,响应速度为 0.3 ms 。进一步的工作表明,如将 MAPbI_3 纳米线浸入油酸处理后,可在 MAPbI_3 纳米线表面形成 Pb-OOC-R 键,这大大提高了器件的综合性能^[70],其 $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ 高达 4000,探测率大于 $10^{14} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$,响应速度小于 0.1 ms ,响应率为 $4.95 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。油酸处理更大的优点在于提高了器件的稳定性,器件性能在空气环境下放置 30 天没有发现明显下降。同时,他们还利用纳米线材料的光学各向异性实现了对入射光偏振度的探测。2016年,Deng等^[65]慢速刮涂衬底上溶液,控制了微米线结构的生长方向,成功得到了有序排列的微米线。在此基础上制得的光电导型探测器响应率高达 $13.57 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,探测率为 $5.25 \times 10^{12} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。该小组还进一步利用具有规则光栅图案的光刻胶模板,获得了由模板图案决定的高质量单晶钙钛矿纳米线阵列^[72],基于此制得的光电导型探测器件性能十分稳定,并且响应率高达 $1.25 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,线性动态范围为 150 dB。通过调整卤素,他们还实现了带隙可调的钙钛矿纳米线探测器。此外,Hu等^[68]利用卷对卷印刷技术制备了 MAPbI_3 纳米线阵列,基于这种阵列的光电导型探测器亮暗电流比达到了 100。

结构为片状的钙钛矿纳米材料具有高荧光量子效率、量子尺寸效应、长的电荷扩散长度、高激子结合能等优势,在激光器领域表现出独特的应用优势^[4,73],而在光电探测器中的应用出现得相对较晚^[36,63-64,74-78],最早见于 2015 年 Wang 等^[78]的报道。他们制备了 MAPbI_3 微米片阵列,热蒸镀金电极,使微米片桥搭在电极对之间制得了光电导型探测器。该器件在电极间距为 $8 \mu\text{m}$ 时器件响应率为 $7 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,在电极间距为 100 nm 时可以达到 $40 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,响应时间为毫秒量级。2016年,Niu等^[63]表征了化学气相沉积(CVD)法制得的 MAPbI_3 纳米片的光电探测性能,器件的响应率为 $25 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$,响应速度为 150 ms 。同年,Liu等^[77]在 Si/SiO_2 衬底上制备了具有晶体管结构的

MAPbI_3 纳米片光电探测器,与其他报道不同,他们使用的纳米片厚度小于 10 nm 。他们的研究表明该器件不具有晶体管性能,只展现出光电导型原理的探测效果,器件的响应率在 405 nm 光照下为 $22 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,响应速度为十毫秒量级。Qin等^[36]利用溶液法合成了 MAPbI_3 纳米片,探测器的亮暗电流比在 $73.7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下为 1210,较同样方法制得的纳米线器件,响应率提高了约 3 倍。刘忠范等在 Si/SiO_2 衬底上生长了 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 纳米片,他们将二维石墨烯叉指电极(间距 100 nm)加载在 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 纳米片上,并以金电极加固^[76]。在该器件中,石墨烯对纳米片起到了保护作用,可以防止纳米片分解,同时又指状电极还增加了吸光面积,最终器件的响应率达到 $2100 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

2.2 光伏型钙钛矿光电探测器

光伏型探测器又称为结型光电探测器,最简单的器件由一个透明顶电极、一层钙钛矿及一个不透明的底金属电极构成。光伏效应可以发生在半导体和半导体形成的异质结,也可以产生于金属和半导体形成的肖特基结处。结区存在内建电场,光照射到结区后能量大的光子能够产生载流子,在内建电场或外加偏压作用下产生光电流。半导体和半导体形成的异质结形式多样,包含了 p-n 结、p-i-n 结、体异质结等不同类型。光伏型探测器通常具有垂直型结构,并且会引入缓冲层或阻挡层以改善载流子传输或电荷阻挡特性,进一步提高探测器综合性能。对于共面型金属/半导体/金属(MSM)器件,当金属与半导体接触势垒为肖特基接触时,实际上是两个背靠背的结型探测器串联在一起。对于 MSM 器件,当半导体不吸光时,光电探测是基于金属吸光产生的光伏效应;当入射光波长位于半导体材料吸收的波段内时,由半导体吸光产生光电导效应明显强于金属吸光产生的光伏效应,故光电导效应在探测中起决定性作用。与光电导型器件相比,光伏型器件可以工作在低偏压(包含零偏压)下,响应速度快。通常为了改善器件性能,还会在顶/底电极与钙钛矿层之间引入界面修饰层。

基于钙钛矿多晶/微晶薄膜的光伏型探测器与太阳能电池类似,有正置^[52,79-81]和倒置^[82-88]结构之分。对于正置结构,Liu等^[52]于 2015 年报道了结构为 $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{PCBM}/\text{MAPbI}_3/\text{P3HT}/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ 的器件,其中的 TiO_2 层通过溶胶-凝胶法制得, PC_{61}BM 的引入不仅改善了 MAPbI_3 向 ITO 电极的载流子传输性能,进而提高了光电流,同时还钝化了

表面不均匀的 TiO_2 薄膜使得暗电流密度得以降低。2017年,Wei等^[79]使用闪蒸打印技术成功演示了一种具有正置结构的光伏型钙钛矿薄膜光电探测器的制备,他们的研究同样发现富勒烯衍生物(PCBM)的引入对于探测器性能的改善至关重要。而Bisi等^[89]则在 TiO_2 /PCBM 界面间通过原子层沉积法插入了一层 1 nm 厚的 Al_2O_3 层,进一步降低了暗电流并提高了亮电流,所获得的器件在空气中放置一周没有明显衰减,响应速度为 1 μs ,探测率为 $10^{12} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。该器件在 600 nm 处得到的响应率为 $0.395 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,这与商用的大面积硅基二极管探测器在同波段下响应能力相当,且优于典型的硅基互补金属-氧化物-半导体(CMOS)薄膜光电二极管在此范围内的响应能力^[90]。具有正置结构器件中所使用的 TiO_2 层通常需要高温退火以获得最佳的性能,相比而言具有倒置结构的光伏型钙钛矿薄膜光电探测器的制备工艺较为简单。

在倒置结构中,最为常用的空穴传输与电子传输层分别为旋涂法制得的 PEDOT:PSS 与 PCBM。对于一个典型的 ITO/PEDOT:PSS/MAPbX₃/PCBM/Al 的倒置器件,2014年 Dou等^[86]研究了 PCBM/Al 之间插入一个空穴阻挡层(PFN 或 BCP)对器件性能的影响,结构如图 2(a)所示,他们发现插入 PFN 的器件暗电流密度最小,如图 2(b)所示,具体地,在 -1 V 偏压下达达到 $1 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,在 0.1 V 偏压下达器件的探测率高达 $10^{14} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$,比同波段的硅基探测器高了一个数量级。他们认为在该设计中,PFN 在 PCBM 与 Al 间作为偶极层,提供一个额外的电场来阻止空穴向 Al 电极传输,增强了电子从 Al 电极向器件中注入。2015年,Lin等^[84]对比了 PCBM、C₆₀及二者组合作为电子传输层在不影响亮电流的前提下对器件漏电流性能的影响规律。他们发现 50 nm 厚的 PCBM 薄膜较 10 nm 厚的 PCBM 薄膜能够带来更低的暗电流,130 nm 厚的 C₆₀薄膜较 PCBM 薄膜性能更佳,而表现最好的器件则采用的是 50 nm PCBM 与 130 nm C₆₀薄膜的组合电子传输层,在 -1 V 偏压下达达到 $1 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,具体的暗电流性能见图 2(c)。使用组合电子传输层的探测器能探测 $1.8 \text{ nW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的弱光,线性动态范围为 170 dB。后来,Fang等^[91]的研究进一步表明,使用 OTPD 代替 PEDOT:PSS,并在 PCBM/Al 之间引入 80 nm 厚的 C₆₀和 8 nm 的 BCP 层,能实现对 $\text{pW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 弱光的探测,线性动态范围为 94 dB,响应速度为

120 ns。Zhu等^[87]使用 $\text{NiO}_x:\text{PbI}_2$ 纳米复合结构代替 PEDOT:PSS 制备了器件结构为 ITO/ NiO_x /PbI₂/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Ag 的低暗电流光伏探测器。 $\text{NiO}_x:\text{PbI}_2$ 不仅能有效地传输空穴,且有利于高结晶质量的 MAPbI₃ 的形成,降低器件的暗电流,具体的暗电流性能见图 2(d)。该器件在 -0.2 V 偏压下的暗电流密度为 $2 \times 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,比 PEDOT:PSS 器件的暗电流密度低两个数量级,线性动态范围为 112 dB。已报道的响应速度最快的钙钛矿光电探测器出自黄劲松团队^[85]。他们使用的器件结构是 ITO/PTAA(聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺])/MAPbX₃/C₆₀/BCP/Cu,他们发现使用 PTAA 可以明显改善钙钛矿多晶薄膜的质量,该探测器不仅能实现对 $\text{pW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 级弱光的探测,还将响应速度提高至亚纳秒量级,如图 2(e)所示。关于倒置结构的光伏型钙钛矿薄膜光电探测器,相关的研究还体现在柔性^[83,92]、窄带^[82,93]、异质结构^[88]及基于离子液体修饰的交流光电信号输出^[94]等方面。

针对块体单晶钙钛矿探测器,大部分研究中所采用的结构是 2.1 节中所描述的光电导型探测器,基于光伏型原理的报道相对较少。2015年,Dong等^[29]制备了基于 MAPbI₃ 块体单晶的光电探测器,所使用的单晶 MAPbI₃ 层有两种厚度,一种是 3 mm 厚的,一种是从大块单晶上剥落的片状单晶,厚度为 200 μm ,然后在单晶上下面分别蒸镀了 Au 电极与 Ga 电极作为阳极与阴极,图 2(f)及其插图给出了相应的性能及结构图。由图 2(f)可知,200 μm 器件最高的响应率为 $60 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$,较基于多晶钙钛矿薄膜的光伏型器件略低;厚度为 3 mm 的器件性能明显低于厚度为 200 μm 的器件,并且厚器件的响应率随着光强增加还在进一步降低。尽管饱和溶液结晶法在生长中减少了单晶表面缺陷,但是仍存在较大表面复合率,Wei等^[96]利用 UV-O₃ 钝化了 MAPbBr₃ 单晶的表面缺陷,明显改善了材料的光电性能,基于此制作了结构为 Au/MAPbBr₃/C₆₀/BCP/Ag or Au 的光电探测器,在 470 nm 光照射、0.1 V 偏压下,响应速度为 1 ms 量级,探测率为 $10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$,弱光探测能力达到 $28 \text{ pW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。2017年,该团队又进一步制作了结构为 Cu/BCP/C₆₀/MAPbX₃/PTAA/ITO 的单晶钙钛矿探测器^[95],其中 PTAA 和 C₆₀ 分别为空穴、电子传输层,BCP 为空穴阻挡层,如图 2(g)所示。基于 MAPbBr₃ 单晶的探测器探测率为 $1.5 \times 10^{13} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$,响应速度为百纳秒量级,

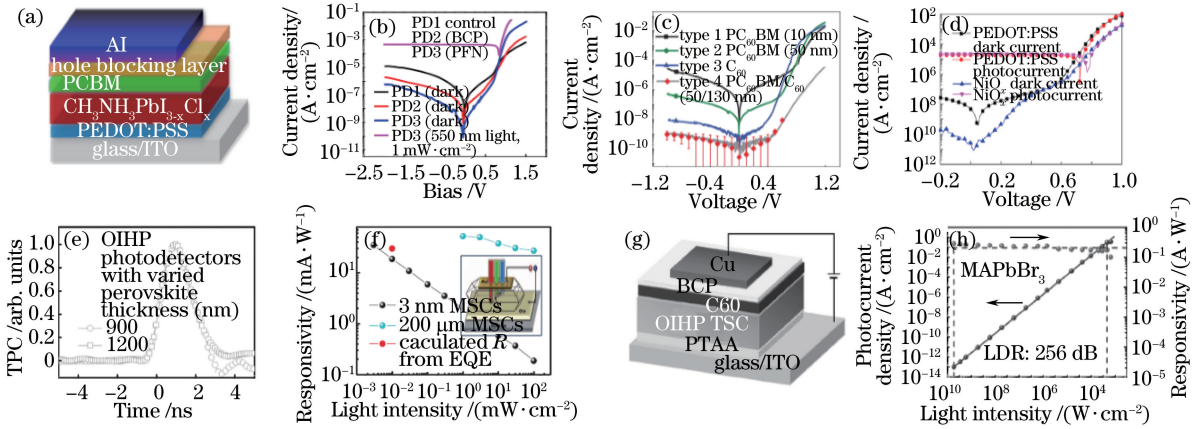


图2 光伏型钙钛矿探测器的结构及性能图。(a)(b) ITO/PEDOT:PSS/PCBM/HBL/Al 器件的结构示意图及不同的空穴阻挡层(HBL)器件的J-V曲线^[86];(c)不同厚度的C₆₀、PC₆₀BM及其复合膜作为电子传输层的探测器J-V曲线^[84];(d)以PEDOT:PSS或NiO_x作为空穴传输层的探测器的J-V曲线^[87];(e)ITO/PTAA/MAPbX₃/C₆₀/BCP/Cu器件的瞬态电流响应曲线^[85];(f)Au/MAPbI₃/Ga探测器的结构示意图(插图)及其在不同光强下的响应率^[29];(g)(h)Cu/BCP/C₆₀/MAPbX₃/PTAA/ITO器件结构示意图及其线性动态范围^[95]

Fig. 2 Photovoltaic type perovskite photodetectors-structures and performances. (a)(b)Structural diagram of ITO/PEDOT:PSS/PCBM/HBL/Al devices and their J-V curves with different hole blocking layers (HBL)^[86]; (c) the J-V curves of photodetectors with different thicknesses of C₆₀ and/or PCBM as the electron transport layer^[84]; (d) J-V curves of photodetectors with PEDOT:PSS or NiO_x as the hole transport layer^[87]; (e) The transient photon current curve of the ITO/PTAA/MAPbX₃/C₆₀/BCP/Cu device^[85]; (f) light intensity dependent responsivity of the Au/MAPbI₃/Ga device with the insert representing its schematic structure^[29]; (g) (h) Structure diagram of the Cu/BCP/C₆₀/MAPbX₃/PTAA/ITO device and its linear dynamic range^[95]

可探测的最低光强为 $0.35 \text{ pW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 该器件实现了 256 dB 的线性动态范围, 如图 2(h) 所示, 这是目前已报道的所有钙钛矿探测器的最高线性动态范围。除了上述报道外, 基于厚单晶钙钛矿很容易实现窄带光电探测^[24,97], 相关的内容将在 3.2 节进行介绍。

2016年, Gu等^[98]第一次利用气相-固态-固态反应机制, 在阳极氧化铝(AAO)模板中纵向生长了MAPbI₃单晶纳米线阵列, 在 9 cm^2 面积上分布有 $4 \times 10^8 \sim 10^9$ 根纳米线, 并集成制备像素点为 1024 的图像传感器。该器件的结构为 ITO/MAPbI₃NWs/Au, 正反向偏压下的不对称电流-电压性能特性表明该器件是一种典型的肖特基型光电二极管, 在纳米线与 Au 接触界面形成了能带弯曲, 该器件的响应率为 $0.03 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 响应时间约为 35 ms, 探测率为 $10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。2017年, Waleed等^[99]再次用AAO模板制备了MASnI₃纳米线阵列, 降低了器件的毒性, 并且纳米线机械地嵌入化学性能稳定的模板中使得Sn基钙钛矿材料的稳定性大大增加了。他们制备了器件结构为 Al/MASnI₃NWs/Au 的光电探测器, 获得了响应率为 $0.47 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 、探测率为

$8.8 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 的性能, 但响应速度降慢至秒量级, 较 Pb 基器件明显较差。

2.3 晶体管型钙钛矿光电探测器

光电导型探测器由于存在增益, 量子效率可远超过 100%, 相应的响应率也非常大, 但是它们的暗电流偏大, 在一定程度上限制了它们的应用。至于光伏型探测器, 可以通过引入载流子阻挡机制将暗电流降得很低, 大部分光伏型探测器具有垂直型结构, 它们的载流子传输距离由半导体的膜厚决定, 最小可以达到纳米尺度, 相应地, 载流子渡越时间非常短, 器件响应速度被大幅度加快。只是, 它们依赖于光伏效应, 量子效率较光电导型偏低, 通常低于 100%, 因而响应率较低。

晶体管型光电探测器结合了光电导型探测器与光伏型探测器的优势, 既能够实现较低的暗电流, 也可以在不牺牲响应速度的前提下获得非常高的量子效率及响应率。简言之, 和两端器件相比, 晶体管型三端器件可以通过减少噪声和放大信号两个方面来保证光电探测器的优良性能。对于场效应晶体管型光电探测器, 在栅极与半导体层之间有一层薄的绝缘层, 通过栅极所施加电压的大小来调节电荷在半

导体中的传输特性。它们既可以工作在积累模式(p型),也可以工作在相反模式下(n型)。积累模式的工作原理具体如下。当栅极加正向偏压时,会在源极和漏极之间感应形成一条电子的导电通道,导电沟道中的电子来源于半导体区域,这样与光电导型器件相比,暗态下参与导电的载流子数减少,因而其暗电流得以降低。光照射到半导体区域后产生的电子同样会在导电沟道中积累,而只有光生空穴被束缚在半导体区域。从而降低了光生电子空穴对的复合,大大延长了载流子的寿命,最终使得器件的响应率优于光电导型器件。

2015年,Li等^[100]首次报道了基于MAPbX₃的晶体管型光电探测器,器件结构如图3(a)所示,半导体层所采用的是旋涂法制得的钙钛矿多晶薄膜,他们在器件的上方引入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜,能有效地隔绝水氧,提高了钙钛矿器件的稳定性。图3(b)给出了该器件在暗态与10 mW cm⁻²白光照射下的漏电流与栅源极电压之间的转移特性曲线对比图。从图中看出,而在栅源极电压为-40 V、漏源极电压为-30 V时,器件的暗电流为0.1 nA,光电流达到0.1 mA,相应地亮暗电流比达到10⁶量级。该器件的响应率达到了320 A·W⁻¹,响应速度大约为10 μs,较文献[38]中基于光电导原理的测试相比,晶体管型器件在响应速度没有明显牺牲的前提下,响应率得到了大幅度改善。同时,该器件具有双极性特性,既可以工作在积累模式(p型),也可以工作在相反模式下(n型)。He等^[101]将溶胶凝胶法制备的SiO₂绝缘层用在晶体管型钙钛矿光电探测器中,所有功能层都用旋涂或热蒸镀的方法制备,该器件结构可用于制备柔性器件,在强度0.37 μW·cm⁻²的

532 nm波长激光照射下,栅源极电压为-40 V时,器件响应率与探测率分别为10.72 A·W⁻¹、6.2×10¹³ cm·Hz^{1/2}·W⁻¹。由于MAPbX₃多晶薄膜内部存在离子迁移^[102-105],限制了其载流子迁移率,使得晶体管型器件的响应率也受到了限制。通过在晶体管型多晶薄膜钙钛矿光电探测器中引入石墨烯等高载流子迁移率材料构成异质结构器件,可以大大提高器件的响应率^[106-110]。然而,在异质结型器件中,高迁移率材料的引入导致暗电流升高,降低了亮暗电流比。Chen等^[111]提出利用离子迁移现象不明显的二维钙钛矿材料[(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂SnI₄]来获得高响应率(1.9×10⁴ A·W⁻¹)的晶体管型钙钛矿光电探测器,该器件的亮暗电流比为8000。

2017年,Lu等^[112]报道了基于块体单晶钙钛矿的晶体管型光电探测器。他们的器件中,作为半导体功能层的MAPbI₃块体单晶尺寸在毫米量级。与其他工作中用SiO₂作绝缘层不同,他们用五氧化二钽(Ta₂O₅)作绝缘层,所制得的晶体管的空穴迁移率略高于电子迁移率,而他们推断这是由于Ta₂O₅的Ta空轨道具有强的得电子能力,作为电子陷阱阻碍了电子的迁移。在5 mW·cm⁻²白光照射下,器件的响应率为2.5 A·W⁻¹,探测性能与基于钙钛矿多晶薄膜的同类器件相比较差。基于钙钛矿纳米结构的晶体管型光电探测器也有报道。2016年,Spina等^[113-114]报道了基于钙钛矿纳米线的晶体管型光电探测器。例如,在文献[113]中,他们利用钙钛矿纳米线与碳纳米管构成了复合结构半导体感光层,如图3(c)插图所示,在强度在0.625 μW·cm⁻²的532 nm波长激光照射下,在栅源极电压为-5 V、漏源极电压为0.2 V时,器件

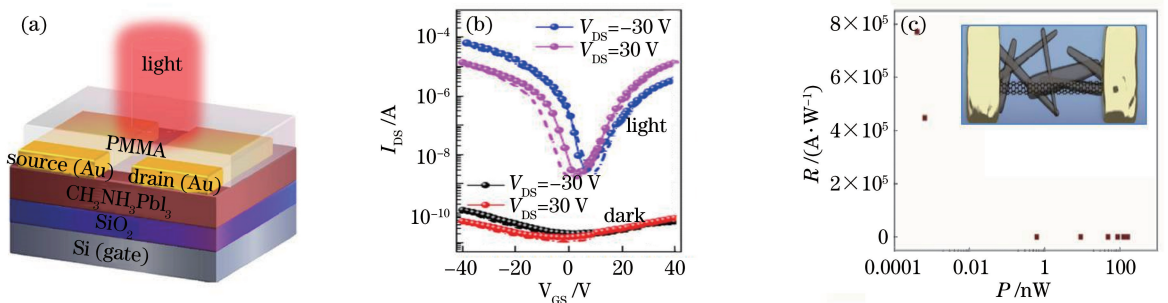


图3 (a)(b)基于MAPbI₃的晶体管型光电探测器结构示意图及其在亮暗态下的转移特性曲线^[100]; (c) MAPbI₃纳米线与碳纳米管异质结构晶体管型光电探测器的结构示意图(插图)及在不同光强下的响应率^[113]

Fig. 3 (a) (b) Structural diagram and transfer characteristics under dark and light conditions of the phototransistor photodetector based on MAPbI₃^[100]; (c) structure diagram (inset) and the light intensity dependent responsivity of the MAPbI₃ nanowire and carbon nanotubes transistor hybrid phototransistor photodetector^[113]

的响应率达到 $7.7 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 相应的外量子效率达到 $1.5 \times 10^8 \%$, 对应图 3(c) 中最低光强的点 (375 fW)。但是, 该器件在高光强下 (大于 $9.5 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 表现出绝缘特性, 无法感光, 他们推测这与从钙钛矿纳米线到碳纳米的光诱导电荷转移现象有关。

2.4 光电倍增型钙钛矿探测器

不同于光电导型探测器能够实现高的光电增益, 具有垂直结构的光伏型探测器, 其量子效率通常小于 100% , 相应的响应率也偏低。光电倍增型探测器与光伏型探测器结构类似, 同样具有垂直形式, 但是却可以实现高的光电增益, 带来响应率的大幅度改善^[115-116]。针对有机光电倍增型探测器的研究已经较为广泛^[117], 其基本原理为陷阱辅助的载流子隧穿行为。近年来, 人们发现在钙钛矿光电探测器中同样也可以实现光电倍增效应, 并且相比于同类型有机器件而言, 它们所需施加的偏压较低, 响应速度更快。

2015年, Dong等^[118]首次报道了光电倍增型钙钛矿探测器。他们的器件结构及原理如图4(a)所示, 各功能层依次为ITO/MAPbI₃/TPD-Si₂/MoO₃/Ag, 该器件在-1 V偏压下具有明显的光电倍增效应, 其光电增益如图4(b)所示。具体地, 在-1 V偏压(Ag电极加负)、530 nm波光照下, 器件的光电增益达到475, 相应的响应率为 $203 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。该器件可探测 $6.2 \text{ pW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的弱光, 器件响应时间小于 $100 \mu\text{s}$ 。他们推断该器件实现光电倍增效应的原理在于, MAPbI₃薄膜上表面不稳定, 分解后失去甲基碘化铵(MAI)留下大量的Pb²⁺构成了空穴陷阱, 捕获了光生空穴, 使得MAPbI₃与MoO₃/Ag界面的肖特基势垒降低, 有利于反向偏压下大量电子的隧穿注入。2016年, Liu等^[119]在器件结构为ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PCBM/BCP/Al的钙钛矿层中引入了PbS量子点, 工作原理如图4(c)所示。从图4(d)给出的量子效率曲线可以看出, 掺杂器件在反向偏压(Al电极加正)具有明显的光电倍增效应, 而参比器件在施加-1 V偏压以上时, 虽然也具有超过 100% 的量子效率, 但是其光电倍增效应较掺杂器件相比低了一个数量级。他们认为量子点的引入提供了大量的电子陷阱, 陷阱电子向靠近PCBM的界面处积累, 使得MAPbI₃/PCBM界面处的肖特基势垒窄化, 从而引起了大量空穴从Al电极向器件内部隧穿注入。具

体地, 该掺杂器件在-2 V偏压下实现的增益约为45, 响应率为 $15 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 探测率为 $6 \times 10^{13} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$, 器件响应时间也小于 $100 \mu\text{s}$ 。

除了上述提到的陷阱辅助载流子隧穿机制外, 钙钛矿由于具有离子迁移性质, 还表现出其他的光电倍增机制。Domanski等^[105]的研究表明, 掺杂SnO₂(FTO)与钙钛矿薄膜(纯钙钛矿薄膜或渗透在介孔材料中的钙钛矿薄膜)直接接触可以高效地产生光电倍增效应, 而在FTO与钙钛矿薄膜之间插入TiO₂阻挡层, 则会抑制光电倍增效应。瞬态光电特性研究表明, 该光电倍增效应出现在偏压施加几秒后, 是一个十分缓慢过程。采用离子迁移模型解释了该现象。首先, 在暗态下对器件施加了反向偏压后, FTO与钙钛矿界面处逐渐积累的负电荷降低了FTO的功函数, 使得空穴可以直接从FTO中注入器件内部, 如图4(e)所示。随着时间的推移, 大量的离子在界面处积累, 降低了钙钛矿层内的电场强度, 从而导致了暗电流存在一定程度的降低。器件在光照下产生的光生载流子在电场力的作用下分别被相应的电极吸引而产生移动, 但是它们的移动却同时受制于界面处所积累的离子的影响。作者假设电子的渡越时间较空穴的更长, 所以从FTO大量注入的空穴就带来了最终的光电倍增性能。他们所表征的最佳器件在0 V及-0.6 V电压下的量子效率谱如图4(f)所示, 在-0.6 V偏压下, 器件在500 nm波长下量子效率最高为500, 相应地响应率为 $200 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 在 $0.5 \sim 80 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光照范围内该器件保持了很好的线性响应。Chen等^[81]在FTO/TiO₂/MAPbI₃/HTM/Au器件中, 通过控制TiO₂层的制备工艺使其形成许多针孔, 从而允许MAPbI₃层与FTO电极直接接触, 这些充斥在针孔中的MAPbI₃中的电子在适当的反向偏压下可以进入FTO中, 形成反向电流, 如图4(g)所示, 而失去了空穴阻挡效应的垂直结构型器件便具有了光电导型探测原理。他们认为钙钛矿层中的离子迁移现象会引起铁电偶极化效应, 使得光电流进一步增加。最终, 该器件在反向偏压为-0.7 V, 光强为 $0.01 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的550 nm波长光照射下, 外量子效率超过 $10^5 \%$, 相应的响应率达到 $620 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。这些基于离子迁移效应的钙钛矿光电倍增探测器件的响应速度均在秒量级, 较前述基于陷阱辅助载流子隧穿机制的器件明显变慢。

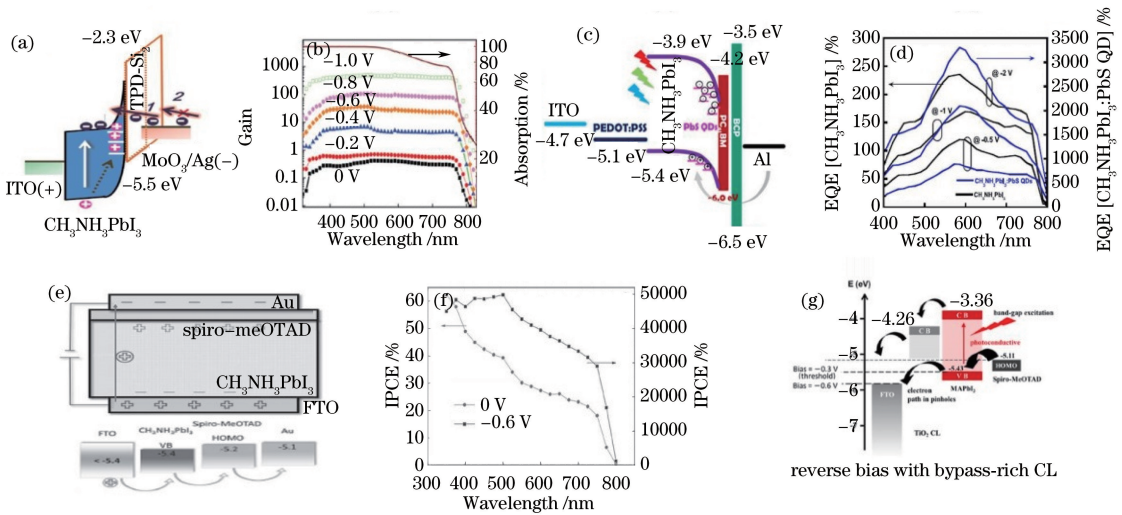


图 4 (a) ITO/MAPbI₃/TPD-Si₂/MoO₃/Ag 器件的光电倍增原理图及 (b) 其在不同反向偏压下随波长变化的增益与吸收曲线^[118]; (c) ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃:PbS QDs/PCBM/BCP/Al 器件的光电倍增原理图及 (d) 其参比器件在不同偏压下的 EQE 谱^[119]; (e) FTO/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au 器件在暗态下的电荷瞬态传输示意图; (f) 图 (e) 中器件在不同偏压下的光电转化效率(IPCE)谱^[105]; (g) FTO/TiO₂/MAPbI₃/HTM/Au 的光电倍增原理图^[81]

Fig. 4 (a) Band diagram of ITO/MAPbI₃/TPD-Si₂/MoO₃/Ag and the schematic of photomultiplication^[118]; (b) wavelength-dependent gain (solid lines with symbols) under different reverse biases^[118]; (c) band diagram of ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃:PbS QDs/PCBM/BCP/Al and the schematic diagram of photomultiplication^[119]; (d) EQE spectra of device under different reverse biases^[119]; (e) transient behavior of charges in FTO/MAPbI₃/Spiro-MeOTAD/Au when it is kept in dark and structural diagram of the device^[105]; (f) IPCE curves under different reverse biases^[105]; (g) band diagram of FTO/TiO₂/MAPbI₃/HTM/Au and the schematic of photomultiplication^[81]

3 钙钛矿光电探测器的性能研究

本节将介绍钙钛矿光电探测器在柔性、窄带、自驱动、阵列化等一些特殊性能方面所取得的重要突破。

3.1 柔性

基于有机聚合物的柔性器件被广泛研究应用,钙钛矿材料也可以用于制备柔性器件,这些器件有望用于可穿戴光电子器件、人造皮肤、电子眼等方面。与非柔性器件的区别是,柔性器件使用了柔性可弯曲的衬底。

最常见的柔性衬底为 PET, 研究者们报道了一系列基于 PET 衬底的柔性钙钛矿光电探测器^[41,45,64-68,98,120]。2014 年, Hu 等^[41]在 PET/ITO 柔性衬底上制备的薄膜钙钛矿光电导探测器在 120 次完全弯折后电导率仍保持恒定。Chen 等^[120]在 PET 上制备了 MAPbI₃ 与有机聚合物 PDPP3T 复合的异质结构光电导探测器,该器件在弯曲半径为 7 mm 的千次弯曲循环后,响应率保持了初始值的 85%。Teng 等^[45]在柔性衬底上制备了 MAPbI₃/有机染料 RhB 异质结光电导探测器,并利用

PMMA 封装器件,该器件在经历了 1000 个半径为 9 mm 的弯折后,响应率下降不足 10%。

与基于多晶薄膜的柔性钙钛矿光电探测器相比,基于钙钛矿纳米结构的光电探测器在柔性上展现出更大的优势。Zhu 等^[66]在 PET 衬底上制备的 MAPbI₃ 纳米线光电导探测器弯曲 200 多次后亮暗电流比基本没有变化,下降小于 10%。Deng 等^[67]在 PET/Au 衬底上旋涂生长了 MAPbI₃ 网状结构,也引入了 PMMA 保护层,其中 Au 电极为图案化的阵列,可释放部分弯曲应力,有助于改善器件的柔性。该器件在固定弯曲角度为 40°、10⁴ 次弯曲后,光电流缩小到 10%。Song 等^[64]在 PET/ITO 柔性衬底上制备的全无机 CsPbBr₃ 纳米片光电导探测器也表现出了优秀的机械稳定性,弯折 10⁴ 次后,亮电流与暗电流与初始值保持一致。Deng 等^[65]制备了 MAPbI₃ 纳米线柔性光电导探测器,该器件在 10⁵ 个弯曲周期之后,器件暗态性能几乎保持不变,在 650 nm 波长光照、不同的弯曲状态下,器件亮暗电流没有明显变化。他们还进一步研究了该器件在不同弯曲方向下的成像应用,字母 e 在不同弯曲方向下均完整呈现,反映了该器件良好的柔韧性和机

械稳定性。Gu 等^[98]将沉积生长在阳极氧化铝模板孔中的 MAPbI₃ 纳米线阵列转移到 PET 柔性衬底上,也制备了柔性光伏型光电探测器。Hu 等^[68]利用自建的卷对卷印刷机在 PET 柔性衬底上制备了大面积 MAPbI₃ 纳米线阵列,纳米线长达 15 mm,他们获得的柔性器件的光电性能与 SiO₂ 衬底器件相当,这种低成本、大规模的制造钙钛矿纳米线阵列的技术在柔性光电器件中表现出了巨大的应用前景。

除了 PET 以外,聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)^[83]、聚酰亚胺 (PI)^[110]、云母^[121]、碳衣^[92]等材料也可用于制备性能优良的柔性钙钛矿光电探测器。2016 年,Bao 等^[83]在 PEN 衬底上制备了器件结构为 Au NW/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PCBM/Al 的光伏型光电探测器,Au 纳米线采用原位刻蚀法制备,器件响应速度约 4 μ s,器件在弯曲半径为 2.5 mm 与 1.5 mm 时,大约能保持初始电流值的 90% 与 60%。相比 ITO 电极器件,基于 Au 纳米线透明电极的器件柔韧性更好。Dang 等^[110]在 PI 衬底上制备了晶体管型 MAPbI₃/graphene 异质结构光电探测器,器件响应率高达 115 A \cdot W⁻¹。在弯曲半径为 12 mm、3000 个弯曲周期后,器件响应率保持不变,器件的响应速度也保持不变。Gao 等^[121]在云母衬底上制备了 ZnO 纳米线与钙钛矿多晶薄膜复合结构的光电导探测器,该器件在 180° 弯曲 200 次后亮、暗电流均没有明显变化。Sun 等^[92]在碳衣上制备了结构为 Carbon/TiO₂/MAPbI₃/spiro-OMeTAD/Au 的光伏探测器,碳衣在这里既作为衬底也作为电极,该器件在 0 V 偏压下的亮暗电流比高达 2200,80 次弯曲后器件的响应速度保持不变,在弯曲 180° 时仍表现出良好的光响应,仅电流幅值因光照面积的减小而有所下降。

3.2 窄带

窄带光电探测器可应用于光学成像、通信和生物传感等方面,与其他半导体材料类似,钙钛矿材料也可以用于制备窄带光电探测器。将宽带探测器与带通滤光片结合在一起是实现窄带光电探测最常用的手段^[122-124],但是滤光片较昂贵,同时还需要复杂的光学设计,不易集成。针对钙钛矿材料作为吸光层的光电探测器,可以通过调制其载流子收集效率来实现窄带探测^[24,47,82,93,97],其优点在于无需外加滤光片。

2015 年,Fang 等^[24]首次报道了基于单晶钙钛矿的窄带光电探测器,紧接着,Lin 等^[82]也报道了基

于多晶钙钛矿薄膜的窄带光电探测器。这两种器件的原理类似,具体如图 6(a)所示,由于吸光层对不同波长光的吸收性能存在差异,划分为以下三种情况讨论。对于短波长光(对应图中 high α 区域),吸光层吸收率高,在这个区域 Beer-Lambert 定律(光强呈指数衰减)主导了光的吸收,光的穿透深度较浅,仅在透明电极与活性层界面附近,因此光生载流子主要在电极附近产生,在这种情况下,电子-空穴复合率增加,电子-空穴向电极两边传输严重不平衡,载流子收集率下降,得到较低的 EQE。对于靠近吸光层带隙的入射光(对应图中 low α 区域),材料吸收率较低,在这个区域,光能穿透吸光层到达底电极,在整个吸光层中都有光生载流子产生,电子-空穴复合损耗小,电子-空穴向电极两边传输相对平衡,器件 EQE 可以保持在较高的水平。对于更长波长的区域(对应图中 $\alpha=0$ 的区域,光的能量小于吸光层材料光学带隙,材料吸收率为零,对光的响应也为零。所以,这种窄带光电探测器仅对大于材料光学带隙且吸收率较低的部分波长的光有响应,作者将这种行为称为载流子收集窄化效应。基于这种原理的窄带探测器的光谱半峰全宽 (FWHM) 由材料吸收率产生差异的两个带边 (λ_{onset1} 与 λ_{onset2}) 确定,如图 5(a)所示。在这上述两种器件中, λ_{onset1} 由钙钛矿材料的带隙决定,对于 MAPbX₃ 可以通过调节卤素成分来调控 λ_{onset1} ,而 λ_{onset2} 在这两种器件中的调节机理却不相同。在文献^[24]中,通过施加合适大小的偏压以及选择合适厚度的钙钛矿单晶,实现了对 λ_{onset1} 的有效控制。如果偏压太大,晶体太薄(低于 1 μ m),器件便可以收集靠近透明电极的光生载流子,如图 5(b)所示,进而无法获得良好的窄带光电响应。Rao 等^[97]也利用类似原理制得了窄带单晶钙钛矿探测器。而在文献^[82]中,则是在相对较厚的多晶钙钛矿薄膜中掺入不同的有机吸收材料来调节 λ_{onset1} ,所采用的钙钛矿膜的厚度约 500 nm,远低于前述单晶钙钛矿实现窄带探测所需要的厚度(毫米量级)。例如,有机材料 Rhodamine B 能够高效吸收波长在 610 nm 以下的光,将其与 MAPbI₂Br 共混可以获得 λ_{onset1} 与 λ_{onset2} 分别为 700、610 nm 的红光探测器,类似的还可以获得绿光及蓝光探测器,这些器件的 FWHM 约 100 nm。相比而言,基于厚单晶钙钛矿可以实现更好的窄带响应^[24],FWHM 低至 20 nm,其不同波段的窄带响应性能如图 5(c)所示。

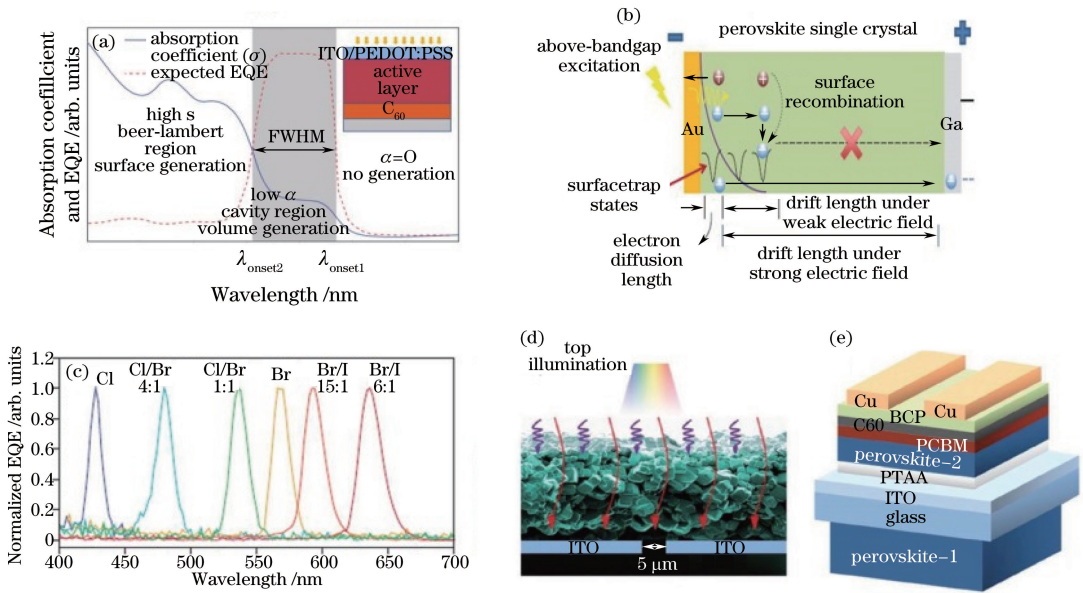


图 5 (a) 基于载流子收集窄化效应的窄带钙钛矿光电探测器在不同波段的吸收及 EQE 示意图^[82]; (b) 窄带钙钛矿光电探测器在能量高于半导体带隙的入射光照射下的载流子收集原理^[24]; (c) 不同中心波长的窄带钙钛矿光电探测器的归一化 EQE 谱^[24]; (d) 窄带光电导型钙钛矿探测器的结构及原理示意图^[47]; (e) 一种快速响应窄带钙钛矿光电探测器的结构示意图, 其中 perovskite-1 实现了对高能光子的过滤作用^[93]

Fig. 5 (a) Absorption and EQE curves of a narrow band perovskite photodetector based on the principle of charge collection narrowing^[82]; (b) schematic showing that the charge collection principle with the narrow band perovskite photodetector is excited light with energy above the bandgap^[24]; (c) normalized EQE spectra of narrow band perovskite photodetectors with different center wavelengths^[24]; (d) schematic illustrating the narrowband photoconduction type perovskite photodetector^[47]; (e) device structure of a fast response narrow band perovskite photodetector with perovskite-1 acting as a filter of the high energy incident light^[93]

上述报道是基于光伏型原理的窄带光电探测器, Saidaminov 等^[47]的研究表明基于光电导型原理的钙钛矿探测器同样可以具有窄带响应, 他们从顶部照射结构如图 5(d) 所示由约 200 μm 厚 MAPbX_3 微晶作为光电导层的器件, 实现了 FWHM 约 33 nm 的窄带响应, 其原理仍然是基于高能量的入射光由于吸收深度较浅产生的载流子无法到达底部电极。Li 等^[93]进一步利用如图 5(e) 所示的结构, 提升了器件的响应速度。具体的器件结构为 perovskite-1/ITO/PTAA/perovskite-2/PCBM/ C_{60} /BCP/Cu, 其中的 perovskite-1 类似上述窄带光电导型探测器中钙钛矿层的功能, 起到了对高能光子过滤的作用, 其厚度为 12 μm , 它产生的光生载流子对器件的光电流不做贡献。而器件的其余部分则是基于经典的光伏型原理, 较短波长的光穿透 perovskite-1 及透明电极, 进入较薄的 perovskite-2 中, 快速在外电路中形成了光生电流, 最终实现了响应速度为百纳秒量级、FWHM 为 28 nm 的窄带探测。

3.3 自驱动

随着工艺的发展进步, 下一代光电器件的研究

方向是制造功耗低、体积小、重量轻的器件。然而, 大多数的钙钛矿光电探测器通常需要一个外部电源, 限制了它们的应用。具有自驱动性能的光电探测器无需外加电源便可工作。目前报道的基于钙钛矿材料的自驱动光电探测器主要基于以下三种原理: 器件内建电场驱动光电探测器实现零偏压工作^[59, 83, 85, 92, 125-126]; 将光电效应与摩擦生电效应结合, 利用摩擦产生的电势直接驱动光电导型探测器工作^[127]; 将电池与光电探测器组合使用, 用电池输出的电压驱动独立的光电探测器工作^[58, 128]。

首先, 基于 p-n 结或肖特基结的光伏型原理的探测器拥有一定的内建电场, 可以在小偏压甚至零偏压下工作, 其本质与太阳能电池在短路时的工作原理相同, 即器件的内建电场驱动光生载流子向两端电极漂移形成电流^[83, 85, 92, 125, 126]。区别于经典的垂直结构器件, Ding 等^[59]利用不对称金属电极制备了具有共面结构的肖特基结自驱动光电探测器, 金属电极与 MAPbI_3 块体单晶接触界面形成肖特基势垒。具体地, 在不施加偏压的情况下, Al 和

MAPbI₃ 界面处电子从导带底向铝电极传输形成一个肖特基势垒,而在 Au 和 MAPbI₃ 界面处空穴从价带顶向金电极传输形成另一个肖特基势垒,使得最终形成了从 Au 指向 Al 的内建电场,该器件在波长为 808 nm、强度为 10 nWcm⁻² 的激光照射下,响应率为 0.24 A·W⁻¹,EQE 为 36.16%。

2015 年, Su 等^[127] 基于光电效应以及摩擦生电效应制备了一种集成的自驱动 MAPbI₃ 光电探测器。该器件由上下两个独立的部分组成,顶部为铜电极,底部依次为钙钛矿层、TiO₂ 层及背电极。当顶部的铜电极周期性地与底部的钙钛矿层接触时,外部施加的机械能便可转换成电能。具体地,摩擦使得相互接触的两个表面产生反向电荷,从而造成了两个电极之间的电势不同,最终,周期性的接触摩擦在外电路诱导产生了振荡的开路电压。光照时,外电路输出的振荡电压幅值会降低,这是 MAPbI₃ 多晶薄膜在光照下电导率增加以及表面电荷密度的降低所造成的。这种随入射光变化的输出电压使得该器件可以用于光电探测,相应的响应率为 7.5 V·W⁻¹,响应速度小于 80 ms。

将电池与光电探测器组合使用是实现自驱动光电探测器更为直观的一种手段。Fang 等^[58] 提出将摩擦生电的电池与钙钛矿光电导探测器组合构成自驱动光电探测器。使用两张 DVD 组合构成的摩擦发电机,用手轻触便产生了高达 200 V 和 55 μA 的有效输出,他们用这个输出驱动 MAPbI₃ 块体单晶光电导探测器工作,获得的响应率为 196 V·(mW·cm⁻²)⁻¹,该器件能探测强度为 10 μW·cm⁻² 至 100 mW·cm⁻² 的光。Lu 等^[128] 则利用钙钛矿太阳能电池作为电源驱动 MAPbI₃ 光电导探测器。在 AM1.5 太阳光的照射下,太阳能电池可以为光电探测器提供 0.93 V 的驱动电压,该自驱动光电探测器实现的亮暗电流比为 173,响应速度为秒量级。

3.4 阵列化

半导体的阵列化制备是实现集成光电子应用的前提。就此,研究者们提出了图案化衬底技术^[72,78,114]、模具限制区域生长技术^[129-131]、溶剂辅助凝胶压印技术^[49] 等方法以获得周期为微米尺度的钙钛矿晶体阵列。

首先,利用图案化衬底技术可以限制晶体的生长位置从而制得阵列化的钙钛矿晶体。Wang 等^[78] 利用这种技术获得了 MAPbI₃ 纳米片阵列。具体地,首先在衬底上通过自组装技术制备了疏水性单

层三氯硅烷,然后利用光刻法获得了具有阵列化镂空图案的三氯硅烷,再用等离子清洗使镂空部位具有亲水性,这样就在衬底上形成了疏水、亲水两种不同性能的区域。接着,将 PbI₂ 溶液(0.1 g/100 mL)滴在倾斜放置的衬底上,便会在衬底亲水的区域生长出 PbI₂ 种子。然后将衬底浸在 80℃ 的饱和 PbI₂ 溶液中,把种子培育成更大的 PbI₂ 微米片。最后,通过气相法使 PbI₂ 微米片阵列与 MAI 反应生成 MAPbI₃ 微米片。他们基于所获得的钙钛矿微米片阵列制备了光电导型探测器。2016 年, Spina 等^[114] 利用有机树脂 ZEP520A 沟道制备了 MAPbI₃ 纳米线阵列。具体地,将饱和的 MAPbI₃ 溶液滴在含有有机树脂 ZEP520A 沟道阵列的衬底上之后,MAPbI₃ 溶液会在毛细力的作用下进入树脂中间的沟道内,在沟道内将发生晶体的结晶与生长,直到没有 MAPbI₃ 溶液继续进入沟道中,随着溶剂挥发,便会在沟道中形成一维 MAPbI₃ 纳米线阵列结构。他们将制得的 MAPbI₃ 的一维纳米线阵列与石墨烯复合制得了复合结构钙钛矿光电探测器。2017 年, Deng 等^[72] 在光刻胶 SU-8 阵列沟道衬底上,结合反溶剂气相结晶原理制得了 MAPbX₃ 阵列。具体地,将含阵列沟道的衬底浸入 MAPbX₃ 溶液中停留数秒,然后将悬挂了 MAPbX₃ 溶液的衬底拖出倾斜放入含 CH₂Cl₂ 溶剂的瓶内,室温密封放置。饱和的 CH₂Cl₂ 气体作为反溶剂不断渗入衬底上悬挂着的 MAPbX₃ 溶液中,导致 MAPbX₃ 在 SU-8 阵列的两侧结晶生长,最后获得了阵列化的 MAPbX₃ 纳米线。SU-8 阵列沟道在 MAPbX₃ 纳米线的生长中起到了两方面的作用。1) 为 MAPbX₃ 纳米线的生长提供了成核位置;2) 作为模板控制了衬底上悬挂的 MAPbX₃ 溶液的流动方向,从而控制了晶体的生长方向。他们进一步利用所获得的钙钛矿纳米线阵列制得了光电导型探测器,响应率高达 1.25×10⁵ A·W⁻¹。

与图案化衬底技术不同,模具限制生长技术则需要制备的过程中额外引入图案化的模具以限制结晶反应在特定的区域进行,等制备完成后,要将模具从衬底上脱离下来。早在 2003 年, Cheng 等^[130] 便利用具有阵列沟道的聚二甲氧硅烷(PDMS)模具成功获得了宽度在 0.8 ~ 50 μm 的 (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄ 钙钛矿纳米/微米线阵列。他们将 PDMS 模具放置在洁净的 Si 衬底上,在两者之间形成了阵列毛细管,将钙钛矿溶液滴在毛细管的一端,溶液会自发地在毛细引力作用下填满毛细

管。将样品在 65 °C 下退火 2 h 后小心地移除 PDMS,便在衬底上就获得了钙钛矿线阵列。2017 年,Liu 等^[129]利用类似的方法获得了 MAPbX₃ 纳米线阵列。首先,将含有阵列沟道的 PDMS 模具压在 MAX·PbX₂ 溶液上,模具在承受压力的情形下可以迫使 MAX·PbX₂ 溶液进入 PDMS 的阵列沟道中,随着溶剂 DMF 的缓慢蒸发,钙钛矿在 PDMS 末端成核,并在模具的限制作用下,在 PDMS 阵列沟道内生长,最后移除 PDMS 模具便可在衬底上获得 MAPbX₃ 纳米线阵列。利用 PDMS 模具还可以获得钙钛矿纳米片阵列^[131]。这两篇报道均是针对发光特性进行了研究,该技术尚未用于制备阵列化的钙钛矿光电探测器。

另外,基于纳米压印技术也可用于获得阵列化的钙钛矿纳米结构。2016 年,Jeong 等^[49]利用溶剂辅助凝胶压印技术制备了钙钛矿纳米线阵列。首先,在洁净的 SiO₂ 衬底上旋涂钙钛矿前驱体溶液以形成一层凝胶状的透明前驱体薄膜,然后,将图案化的 PDMS 模具放置在前驱体薄膜上,施加一定压力,便可得到图案化的前驱体薄膜,接下来,将衬底在 80°C 热台上加热退火 15 min,去除溶剂,完成钙钛矿晶体的生长与转化,最后,取下 PDMS 模具便可获得钙钛矿晶体阵列。基于此方法,他们制得了 MAPbBr₃ 以及 MAPbI₃ 的一维及二维图案化阵列结构,并表征了器件的光电探测性能。他们还将该技术与分离转印技术相结合,提高了衬底选择的自由度。

4 结束语

由于钙钛矿材料具有十分优异的光学及电学性能,钙钛矿光电探测器虽然兴起只有短短几年时间便经历了十分蓬勃的发展,迅速成为光电子领域研究的热门。钙钛矿材料具有丰富的微观形貌,包括微晶/多晶薄膜、块体单晶和低维纳米单晶等,不同形貌的钙钛矿材料在性能上展示出很大的不同。对比看出,由于钙钛矿多晶薄膜易于制备,所以关于基于钙钛矿多晶薄膜的光电探测器的报道最多,其中基于岛状或网状形貌的薄膜钙钛矿光电探测器较致密多晶薄膜器件性能更为优越。而钙钛矿块体单晶陷阱态密度低,在弱光探测方面具有更加明显的优势,可探测最低到亚 pW·cm⁻² 量级的光。钙钛矿低维纳米单晶结构表体比大,具有尺寸效应,可制备成阵列形貌来提高器件性能,并且在柔性方面较其他形貌器件更有优势。

对比不同原理的钙钛矿光电探测器可以发现,由于光电导器件具有增益机制,所以光电导型钙钛矿探测器的响应率相对较高。截止目前,基于多晶薄膜、块体单晶、纳米单晶钙钛矿的光电导型探测器的最高响应率分别为 14.5^[38], 1 × 10³^[30], 1.25 × 10⁴ A·W⁻¹^[72]。相比而言,光伏型钙钛矿探测器只能输出比较低的响应率(<1 A·W⁻¹),但是这类器件可以通过引入载流子阻挡机制,在不影响亮电流的前提下实现非常低的暗电流密度。例如,Lin 等^[84]制备的结构为 ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PCBM/C₆₀/LiF/Ag 与 Zhu 等^[87]制备的结构为 ITO/NiO_x/PbI₂/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Ag 的多晶钙钛矿薄膜光伏型探测器,在 -0.2 V 偏压下的暗电流密度均低至约 10⁻¹⁰ A·cm⁻² 量级。Bao 等^[83]报道的结构为 Cu/BCP/C₆₀/MAPbX₃/PTAA/ITO 的单晶钙钛矿光伏型探测器也由于引入了载流子阻挡机制实现了极低的暗电流。正因为如此,这些光伏型探测器仍然可以在响应率不高的前提下,实现相对较好的探测率。此外,光伏型探测器还有一个明显的优势,就是载流子传输距离短,易于实现非常高响应速度,最快达亚纳秒量级^[85],这是其他类型光电探测器目前无法媲美的。晶体管型探测器能够同时实现高的响应率与低暗电流密度,基于多晶钙钛矿薄膜的晶体管型钙钛矿光电探测器实现了 320 A·W⁻¹ 的响应率^[100],优于同类型光电导型器件。通过优化,晶体管型钙钛矿光电探测器的暗电流可以达到极低的水平,即 0.1 nA 量级^[100]。而与光伏型器件结构相似的光电倍增型钙钛矿光电探测器,基于载流子隧穿、离子迁移等机制实现了与光电导和晶体管型器件相当的响应率(>100 A·W⁻¹),但是这方面的报道还相对较少。

为了迎合不同的需求,钙钛矿光电探测器的研究发展体现在柔性、窄带、自驱动与阵列化等特殊方面。基于柔性衬底器件的测试表明,利用钙钛矿单晶纳米结构制成的光电探测器具有良好的机械稳定性,多次弯折后器件性能几乎不发生改变。针对窄带探测,多篇报道表明,载流子收集窄化效应在钙钛矿光电探测器中也是有效的,其原理在于利用厚的吸光层实现了对高能光子的过滤作用,窄带响应的 FWHM 小于 20 nm,并且中心波长可以通过材料组份自由调控,能够覆盖整个可见光波段。光伏型钙钛矿光电探测器天然可以在低偏压或零偏压下工作,具有低功耗。共面结构器件通常工作在光电导原理下,但利用不对称肖特基结也能构造处于光

伏原理的共面光电探测器,从而也能具有自驱动性能。除此之外,自驱动光电探测器还体现在与摩擦生电系统及太阳电池系统的集合。不同于无机晶体,钙钛矿纳米结构的阵列化可以通过溶液法获得,这大大降低了制作成本,有利于实现低成本光电探测阵列。

综合看来,在制作成本、探测性能、柔性等方面,钙钛矿光电探测器均表现出独到的优势,具有光明的发展前景。但是在实现商用化的道路上,它也面临十分巨大的挑战,这主要体现在其稳定性、器件可靠性方面。而这也是所有钙钛矿光电子器件迫切需要解决的问题,相信在不远的将来,稳定可靠的钙钛矿光电子器件即将问世,并在人类的生产、生活中发挥重要价值。

参 考 文 献

- [1] Liu W, Ye Z H. Status and trends of foreign infrared photodetectors [J]. *Laser & Infrared*, 2011, 41(4): 365-370.
刘武, 叶振华. 国外红外光电探测器发展动态[J]. *激光与红外*, 2011, 41(4): 365-370.
- [2] Jansen-van Vuuren R D, Armin A, Pandey A K, *et al.* Organic photodiodes: the future of full color detection and image sensing [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(24): 4766-4802.
- [3] Zhou H Y, Li C, Liu Q L, *et al.* Application of laser annealing in silicon photodetectors [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2016, 37(1): 36-40, 49.
周弘毅, 李冲, 刘巧莉, 等. 激光退火在硅基光电探测器中的应用[J]. *半导体光电*, 2016, 37(1): 36-40, 49.
- [4] Jin L F, Zhang Y T, Wang H Y, *et al.* Accelerated aging of InGaAs PIN photoelectric detectors [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(10): 1008002.
金露凡, 张雅婷, 王海艳, 等. InGaAs PIN 光电探测器的加速老化研究[J]. *中国激光*, 2014, 41(10): 1008002.
- [5] Wang Y, Zhang R. Photodetector characteristics effect on TDLAS gas detection [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(2): 0230002.
王燕, 张锐. 光电探测器特性在 TDLAS 气体检测中的影响[J]. *光学学报*, 2016, 36(2): 0230002.
- [6] Yan P Q, Meng W D, Wang Y R, *et al.* Si-APD single-photon detector with high stability based on auto-compensation of temperature drift[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(8): 080403.
- [7] Chen M, Zou Y T, Wu L Z, *et al.* Solvothermal synthesis of high-quality all-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals: from nanocube to ultrathin nanowire [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(23): 1701121.
- [8] Xing G, Mathews N, Sun S, *et al.* Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [J]. *Science*, 2013, 342(6156): 344-347.
- [9] Burschka J, Pellet N, Moon S J, *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [10] Nunzi J M. Organic photovoltaic materials and devices [J]. *Comptes Rendus Physique*, 2002, 3(4): 523-542.
- [11] Tian W M, Zhao C Y, Leng J, *et al.* Visualizing carrier diffusion in individual single-crystal organolead halide perovskite nanowires and nanoplates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(39): 12458-12461.
- [12] Hu L L, Mandelis A, Yang Z N, *et al.* Temperature- and ligand-dependent carrier transport dynamics in photovoltaic PbS colloidal quantum dot thin films using diffusion-wave methods [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 164: 135-145.
- [13] Li L G, Zhang F, Hao Y Y, *et al.* High efficiency planar Sn-Pb binary perovskite solar cells: controlled growth of large grains via a one-step solution fabrication process [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(9): 2360-2367.
- [14] Zhang F, Song J, Zhang L X, *et al.* Film-through large perovskite grains formation via a combination of sequential thermal and solvent treatment [J]. *Journal of Materials Chemistry a*, 2016, 4(22): 8554-8561.
- [15] Wu R S, Yang B C, Zhang C J, *et al.* Prominent efficiency enhancement in perovskite solar cells employing silica-coated gold nanorods [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(13): 6996-7004.
- [16] Chen J N, Zhou S S, Jin S Y, *et al.* Crystal organometal halide perovskites with promising optoelectronic applications [J]. *Journal of Materials*

- Chemistry C, 2016, 4(1): 11-27.
- [17] Tian W, Zhou H P, Li L. Hybrid organic-inorganic perovskite photodetectors [J]. *Small*, 2017, 13(41): 1702107.
- [18] Guo H W, Liu R, Wang L R, *et al.* High-pressure structural and optical properties of organic-inorganic hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(3): 030701.
郭宏伟, 刘然, 王玲瑞, 等. 高压下有机-无机杂化钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的结构及光学性质研究 [J]. *物理学报*, 2017, 66(3): 030701.
- [19] Christians J A, Miranda Herrera P A, Kamat P V. Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite upon controlled exposure to humidified air [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1530-1538.
- [20] Luan M Y, Liu X Q, Chen F, *et al.* Recent advances in controllable growth of lead halide perovskite crystals [J]. *Journal of Henan University (Natural Science)*, 2016, 46(3): 276-285.
栾梦雨, 刘晓倩, 陈方, 等. 有机-无机钙钛矿晶体生长调控研究进展 [J]. *河南大学学报(自然科学版)*, 2016, 46(3): 276-285.
- [21] Ramasamy P, Lim D H, Kim B, *et al.* All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(10): 2067-2070.
- [22] Dong D D, Deng H, Hu C, *et al.* Bandgap tunable $\text{Cs}_x(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{PbI}_3$ perovskite nanowires by aqueous solution synthesis for optoelectronic devices [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(4): 1567-1574.
- [23] Bekenstein Y, Koscher B A, Eaton S W, *et al.* Highly luminescent colloidal nanoplates of perovskite cesium lead halide and their oriented assemblies [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(51): 16008-16011.
- [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] Filip M R, Eperon G E, Snaith H J, *et al.* Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5757.
- [26] Miller E M, Zhao Y X, Mercado C C, *et al.* Substrate-controlled band positions in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(40): 22122-22130.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Dong Q F, Fang Y J, Shao Y C, *et al.* Electron-hole diffusion lengths $> 175 \mu\text{m}$ in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals [J]. *Science*, 2015, 347(6225): 967-970.
- [30] Lian Z P, Yan Q F, Lv Q, *et al.* High-performance planar-type photodetector on (100) facet of MAPbI_3 single crystal [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 16563.
- [31] Liu Y C, Yang Z, Cui D, *et al.* Two-inch-sized perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) crystals: growth and characterization [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(35): 5176-5183.
- [32] Frost J M, Butler K T, Brivio F, *et al.* Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5): 2584-2590.
- [33] Xiao R, Hou Y S, Fu Y P, *et al.* Photocurrent mapping in single-crystal methylammonium lead iodide perovskite nanostructures [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(12): 7710-7717.
- [34] Zhong M Z, Huang L, Deng H X, *et al.* Flexible photodetectors based on phase dependent PbI_2 single crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(27): 6492-6499.
- [35] 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.
- [36] Qin X, Yao Y F, Dong H L, *et al.* Perovskite photodetectors based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals [J]. *Chemistry - An Asian Journal*, 2016, 11(19): 2675-2679.
- [37] Liu E K, Zhu B S, Luo J S. *Semiconductor physics* [M]. 4th ed. Beijing: National Defense Industry Press, 2010: 288-292.
刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. *半导体物理学* [M]. 4版. 北京: 国防工业出版社, 2010: 288-292.
- [38] Guo Y L, Liu C, Tanaka H, *et al.* Air-stable and solution-processable perovskite photodetectors for

- solar-blind UV and visible light[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(3): 535-539.
- [39] He M H, Chen Y N, Liu H, *et al.* Chemical decoration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskites with graphene oxides for photodetector applications[J]. Chemical Communications, 2015, 51(47): 9659-9661.
- [40] Shewmon N T, Yu H, Constantinou I, *et al.* Formation of perovskite heterostructures by ion exchange[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(48): 33273-33279.
- [41] Hu X, Zhang X D, Liang L, *et al.* High-performance flexible broadband photodetector based on organolead halide perovskite [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(46): 7373-7380.
- [42] Cao F R, Tian W, Gu B K, *et al.* High-performance UV-vis photodetectors based on electrospun ZnO nanofiber-solution processed perovskite hybrid structures [J]. Nano Research, 2017, 10(7): 2244-2256.
- [43] Tong X W, Kong W Y, Wang Y Y, *et al.* High-performance red-light photodetector based on lead-free bismuth halide perovskite film [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(22): 18977-18985.
- [44] Lu J P, Carvalho A, Liu H W, *et al.* Hybrid bilayer WSe_2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ organolead halide perovskite as a high-performance photodetector[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(39): 11945-11949.
- [45] Teng C J, Xie D, Sun M X, *et al.* Organic dye-sensitized $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ hybrid flexible photodetector with bulk heterojunction architectures [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(45): 31289-31294.
- [46] Xia H R, Li J, Sun W T, *et al.* Organohalide lead perovskite based photodetectors with much enhanced performance[J]. Chemical Communications, 2014, 50(89): 13695-13697.
- [47] Saidaminov M I, Haque M A, Savoie M, *et al.* Perovskite photodetectors operating in both narrowband and broadband regimes [J]. Advanced Materials, 2016, 28(37): 8144-8149.
- [48] Wang Y, Xia Z G, Du S N, *et al.* Solution-processed photodetectors based on organic-inorganic hybrid perovskite and nanocrystalline graphite [J]. Nanotechnology, 2016, 27(17): 175201.
- [49] Jeong B, Hwang I, Cho S H, *et al.* Solvent-assisted gel printing for micropatterning thin organic-inorganic hybrid perovskite films [J]. ACS Nano, 2016, 10(9): 9026-9035.
- [50] Zhang Y, Du J, Wu X H, *et al.* Ultrasensitive photodetectors based on island-structured $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(39): 21634-21638.
- [51] Liu C, Wang K, Du P C, *et al.* Ultrasensitive solution-processed broad-band photodetectors using $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite hybrids and PbS quantum dots as light harvesters [J]. Nanoscale, 2015, 7(39): 16460-16469.
- [52] Liu C, Wang K, Yi C, *et al.* Ultrasensitive solution-processed perovskite hybrid photodetectors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(26): 6600-6606.
- [53] Zhao F Y, Xu K, Luo X, *et al.* Ultrasensitivity broadband photodetectors based on perovskite: research on film crystallization and electrode optimization [J]. Organic Electronics, 2017, 46: 35-43.
- [54] Liu Y C, Sun J K, Yang Z, *et al.* 20 mm-large single-crystalline formamidinium-perovskite wafer for mass production of integrated photodetectors [J]. Advanced Optical Materials, 2016, 4(11): 1829-1837.
- [55] Sun Z H, Zeb A, Liu S J, *et al.* Exploring a lead-free semiconducting hybrid ferroelectric with a zero-dimensional perovskite-like structure [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(39): 11854-11858.
- [56] Lin Q Q, Armin A, Burn P L, *et al.* Near infrared photodetectors based on sub-gap absorption in organohalide perovskite single crystals [J]. Laser & Photonics Reviews, 2016, 10(6): 1047-1053.
- [57] Zhang Y X, Liu Y C, Li Y J, *et al.* Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ single crystals with controlled composition for fine-tuned bandgap towards optimized optoelectronic applications [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(39): 9172-9178.
- [58] Fang H J, Li Q, Ding J, *et al.* A self-powered organolead halide perovskite single crystal photodetector driven by a DVD-based triboelectric nanogenerator [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(3): 630-636.
- [59] Ding J, Fang H J, Lian Z P, *et al.* A self-powered photodetector based on a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single

- crystal with asymmetric electrodes [J]. CrystEngComm, 2016, 18(23): 4405-4411.
- [60] Han Q F, Bae S H, Sun P Y, *et al.* Single crystal formamidinium lead iodide (FAPbI₃): insight into the structural, optical, and electrical properties[J]. Advanced Materials, 2016, 28(11): 2253-2258.
- [61] Liu Y C, Zhang Y X, Yang Z, *et al.* Perovskite wafers: thinness- and shape-controlled growth for ultrathin single-crystalline perovskite wafers for mass production of superior photoelectronic devices [J]. Advanced Materials, 2016, 28 (41): 9203-9203.
- [62] Wang L, Yuan G D, Duan R F, *et al.* Tunable bandgap in hybrid perovskite CH₃NH₃Pb(Br_{3-y}X_y) single crystals and photodetector applications [J]. AIP Advances, 2016, 6(4): 045115.
- [63] Niu L, Zeng Q S, Shi J, *et al.* Controlled growth and reliable thickness-dependent properties of organic-inorganic perovskite platelet crystal [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26 (29): 5263-5270.
- [64] Song J Z, Xu L M, Li J H, *et al.* Monolayer and few-layer all-inorganic perovskites as a new family of two-dimensional semiconductors for printable optoelectronic devices [J]. Advanced Materials, 2016, 28(24): 4861-4869.
- [65] Deng W, Zhang X, Huang L M, *et al.* Aligned single-crystalline perovskite microwire arrays for high-performance flexible image sensors with long-term stability [J]. Advanced Materials, 2016, 28 (11): 2201-2208.
- [66] Zhu P C, Gu S, Shen X P, *et al.* Direct conversion of perovskite thin films into nanowires with kinetic control for flexible optoelectronic devices[J]. Nano Letters, 2016, 16(2): 871-876.
- [67] Deng H, Yang X K, Dong D D, *et al.* Flexible and semitransparent organolead triiodide perovskite network photodetector arrays with high stability[J]. Nano Letters, 2015, 15(12): 7963-7969.
- [68] Hu Q, Wu H, Sun J, *et al.* Large-area perovskite nanowire arrays fabricated by large-scale roll-to-roll micro-gravure printing and doctor blading [J]. Nanoscale, 2016, 8(9): 5350-5357.
- [69] Horváth E, Spina M, Szekrényes Z, *et al.* Nanowires of methylammonium lead iodide (CH₃NH₃PbI₃) prepared by low temperature solution-mediated crystallization[J]. Nano Letters, 2014, 14(12): 6761-6766.
- [70] Gao L, Zeng K, Guo J S, *et al.* Passivated single-crystalline CH₃NH₃PbI₃ nanowire photodetector with high detectivity and polarization sensitivity[J]. Nano Letters, 2016, 16(12): 7446-7454.
- [71] Deng H, Dong D D, Qiao K K, *et al.* Growth, patterning and alignment of organolead iodide perovskite nanowires for optoelectronic devices[J]. Nanoscale, 2015, 7(9): 4163-4170.
- [72] Deng W, Huang L M, Xu X, *et al.* Ultrahigh-responsivity photodetectors from perovskite nanowire arrays for sequentially tunable spectral measurement [J]. Nano Letters, 2017, 17 (4): 2482-2489.
- [73] Zhang Q, Ha S T, Liu X F, *et al.* Room-temperature near-infrared high-Q perovskite whispering-gallery planar nanolasers [J]. Nano Letters, 2014, 14(10): 5995-6001.
- [74] Chen S, Shi G Q. Two-dimensional materials for halide perovskite-based optoelectronic devices [J]. Advanced Materials, 2017, 29(24): 1605448.
- [75] Liu X H, Yu D J, Cao F, *et al.* Low-voltage photodetectors with high responsivity based on solution-processed micrometer-scale all-inorganic perovskite nanoplatelets[J]. Small, 2017, 13(25): 1700364.
- [76] Tan Z J, Wu Y, Hong H, *et al.* Two-dimensional (C₄H₉NH₃)₂PbBr₄ perovskite crystals for high-performance photodetector [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(51): 16612-16615.
- [77] Liu J Y, Xue Y Z, Wang Z Y, *et al.* Two-dimensional CH₃NH₃PbI₃ perovskite: synthesis and optoelectronic application[J]. ACS Nano, 2016, 10 (3): 3536-3542.
- [78] Wang G, Li D, Cheng H C, *et al.* Wafer-scale growth of large arrays of perovskite microplate crystals for functional electronics and optoelectronics [J]. Science Advances, 2015, 1(9): e1500613.
- [79] Wei H M, Zhao X Y, Wei Y, *et al.* Flash-evaporation printing methodology for perovskite thin films[J]. NPG Asia Materials, 2017, 9(6): e395.
- [80] Sutherland B R, Johnston A K, Ip A H, *et al.* Sensitive, fast, and stable perovskite photodetectors exploiting interface engineering[J]. ACS Photonics, 2015, 2(8): 1117-1123.
- [81] Chen H W, Sakai N, Jena A K, *et al.* A switchable high-sensitivity photodetecting and photovoltaic device with perovskite absorber[J]. The Journal of

- Physical Chemistry Letters, 2015, 6(9): 1773-1779.
- [82] Lin Q Q, Armin A, Burn P L, *et al.* Filterless narrowband visible photodetectors [J]. Nature Photonics, 2015, 9(10): 687-694.
- [83] Bao C X, Zhu W D, Yang J, *et al.* Highly flexible self-powered organolead trihalide perovskite photodetectors with gold nanowire networks as transparent electrodes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(36): 23868-23875.
- [84] Lin Q Q, Armin A, Lyons D M, *et al.* Low noise, IR-blind organohalide perovskite photodiodes for visible light detection and imaging [J]. Advanced Materials, 2015, 27(12): 2060-2064.
- [85] Shen L, Fang Y J, Wang D, *et al.* A self-powered, sub-nanosecond-response solution-processed hybrid perovskite photodetector for time-resolved photoluminescence-lifetime detection [J]. Advanced Materials, 2016, 28(48): 10794-10800.
- [86] Dou L T, Yang Y, You J B, *et al.* Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity [J]. Nature Communications, 2014, 5: 5404.
- [87] Zhu H L, Cheng J Q, Zhang D, *et al.* Room-temperature solution-processed NiOx: PbI₂ nanocomposite structures for realizing high-performance perovskite photodetectors [J]. ACS Nano, 2016, 10(7): 6808-6815.
- [88] Wang W B, Zhao D W, Zhang F J, *et al.* Highly sensitive low-bandgap perovskite photodetectors with response from ultraviolet to the near-infrared region [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(42): 1703953.
- [89] Bisi O, Campisano S U, Pavese L. Silicon-based microphotonics: from basics to applications [M] Amsterdam: IOS Press, 1999.
- [90] Pierre A, Deckman I, Lechêne P B, *et al.* High detectivity all-printed organic photodiodes [J]. Advanced Materials, 2015, 27(41): 6411-6417.
- [91] Fang Y J, Huang J S. Resolving weak light of sub-picowatt per square centimeter by hybrid perovskite photodetectors enabled by noise reduction [J]. Advanced Materials, 2015, 27(17): 2804-2810.
- [92] Sun H X, Lei T, Tian W, *et al.* Self-powered, flexible, and solution-processable perovskite photodetector based on low-cost carbon cloth [J]. Small, 2017, 13(28): 1701042.
- [93] Li L L, Deng Y H, Bao C X, *et al.* Self-filtered narrowband perovskite photodetectors with ultrafast and tuned spectral response [J]. Advanced Optical Materials, 2017, 5(22): 1700672.
- [94] Karak S, Nanjo C, Odaka M, *et al.* A perovskite based plug and play AC photovoltaic device with ionic liquid induced transient opto-electronic conversion [J]. Journal of Materials Chemistry a, 2016, 4(23): 9019-9028.
- [95] Bao C X, Chen Z L, Fang Y J, *et al.* Low-noise and large-linear-dynamic-range photodetectors based on hybrid-perovskite thin-single-crystals [J]. Advanced Materials, 2017, 29(39): 1703209.
- [96] Wei H T, Fang Y J, Mulligan P, *et al.* Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals [J]. Nature Photonics, 2016, 10(5): 333-339.
- [97] Rao H S, Li W G, Chen B X, *et al.* In situ growth of 120 cm² CH₃NH₃PbBr₃ perovskite crystal film on FTO glass for narrowband-photodetectors [J]. Advanced Materials, 2017, 29(16): 1602639.
- [98] Gu L L, Tavakoli M M, Zhang D Q, *et al.* 3D arrays of 1024 pixel image sensors based on lead halide perovskite nanowires [J]. Advanced Materials, 2016, 28(44): 9713-9721.
- [99] Waleed A, Tavakoli M M, Gu L L, *et al.* Lead-free perovskite nanowire array photodetectors with drastically improved stability in nanoengineering templates [J]. Nano Letters, 2017, 17(1): 523-530.
- [100] Li F, Ma C, Wang H, *et al.* Ambipolar solution-processed hybrid perovskite phototransistors [J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 8238.
- [101] He B, Li W L, Wang Q, *et al.* Ultrasensitive all-solution-processed field-effect transistor based perovskite photodetectors with sol-gel SiO₂ as the dielectric layer [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 717: 150-155.
- [102] 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.
- [103] Kwon K C, Hong K, van Le Q, *et al.* Inhibition of ion migration for reliable operation of organolead halide perovskite-based metal/semiconductor/metal broadband photodetectors [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(23): 4213-4222.
- [104] Xu J X, Buin A, Ip A H, *et al.* Perovskite-fullerene hybrid materials suppress hysteresis in

- planar diodes [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7081.
- [105] Domanski K, Tress W, Moehl T, *et al.* Working principles of perovskite photodetectors: analyzing the interplay between photoconductivity and voltage-driven energy-level alignment [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(44): 6936-6947.
- [106] Kang D H, Pae S R, Shim J, *et al.* an ultrahigh-performance photodetector based on a perovskite-transition-metal-dichalcogenide hybrid structure[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(35): 7799-7806.
- [107] Sun Z H, Aigouy L, Chen Z Y. Plasmonic-enhanced perovskite-graphene hybrid photodetectors [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(14): 7377-7383.
- [108] Wang Y S, Zhang Y P, Lu Y, *et al.* Hybrid graphene-perovskite phototransistors with ultrahigh responsivity and gain [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(10): 1389-1396.
- [109] Lee Y, Kwon J, Hwang E, *et al.* High-performance perovskite-graphene hybrid photodetector [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 41-46.
- [110] Dang V Q, Han G S, Trung T Q, *et al.* Methylammonium lead iodide perovskite-graphene hybrid channels in flexible broadband phototransistors[J]. *Carbon*, 2016, 105: 353-361.
- [111] Chen C, Zhang X Q, Wu G, *et al.* Visible-light ultrasensitive solution-prepared layered organic-inorganic hybrid perovskite field-effect transistor [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(2): 1600539.
- [112] Lu Q R, Li J, Lian Z P, *et al.* $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystal-based ambipolar field-effect transistor with Ta_2O_5 as the top gate dielectric [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(1): 249-254.
- [113] Spina M, Náfrádi B, Tóháti H M, *et al.* Ultrasensitive 1D field-effect phototransistors: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanowire sensitized individual carbon nanotubes[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(9): 4888-4893.
- [114] Spina M, Bonvin E, Sienkiewicz A, *et al.* Controlled growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ nanowires in arrays of open nanofluidic channels [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 19834.
- [115] Yan Y, Luo S. Photomultiplier tubes guide weak light detection [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2000, 37(2): 38-40, 12.
颜严, 罗山. 光电倍增管引导弱光探测 [J]. *激光与光电子学进展*, 2000, 37(2): 38-40, 12.
- [116] Huo L Z, Tan H S, He R, *et al.* Research of blue-violet enhanced silicon photomultiplier [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(11): 110401.
霍林章, 谭何盛, 何燃, 等. 蓝紫光增强硅光电倍增器的研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(11): 110401.
- [117] Gao X Y, Zhang Y, Cui Y X, *et al.* Research progress in organic photomultiplication photodetector [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(7): 070001.
高秀云, 张叶, 崔艳霞, 等. 有机光电倍增探测器的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(7): 070001.
- [118] Dong R, Fang Y J, Chae J, *et al.* High-gain and low-driving-voltage photodetectors based on organolead triiodide perovskites [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(11): 1912-1918.
- [119] Liu C, Peng H, Wang K, *et al.* PbS quantum dots-induced trap-assisted charge injection in perovskite photodetectors [J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 27-35.
- [120] Chen S, Teng C J, Zhang M, *et al.* A flexible UV-vis-NIR photodetector based on a perovskite/conjugated-polymer composite [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(28): 5969-5974.
- [121] Gao T, Zhang Q, Chen J N, *et al.* Performance-enhancing broadband and flexible photodetectors based on perovskite/ZnO-nanowire hybrid structures [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(12): 1700206.
- [122] Higashi Y, Kim K S, Jeon H G, *et al.* Enhancing spectral contrast in organic red-light photodetectors based on a light-absorbing and exciton-blocking layered system [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(3): 034502.
- [123] Dandin M, Abshire P, Smela E. Optical filtering technologies for integrated fluorescence sensors [J]. *Lab on a Chip*, 2007, 7(8): 955-977.
- [124] Fu X, Guo K, Xiong S F, *et al.* Development of wide-band low-noise filter for solar blind detection system [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(6): 0603002.
付秀华, 郭凯, 熊仕富, 等. 日盲探测宽波段低噪声滤波器件的研制 [J]. *中国激光*, 2017, 44(6): 0603002.
- [125] Yu J C, Chen X, Wang Y, *et al.* A high-performance self-powered broadband photodetector based on a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/ZnO nanorod array heterostructure [J]. *Journal of Materials*

- Chemistry C, 2016, 4(30): 7302-7308.
- [126] Cao M, Tian J Y, Cai Z, *et al.* Perovskite heterojunction based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ single crystal for high-sensitive self-powered photodetector [J]. Applied Physics Letters, 2016, 109 (23): 233303.
- [127] Su L, Zhao Z X, Li H Y, *et al.* High-performance organolead halide perovskite-based self-powered triboelectric photodetector[J]. ACS Nano, 2015, 9 (11): 11310-11316.
- [128] Lu H, Tian W, Cao F R, *et al.* A self-powered and stable all-perovskite photodetector-solar cell nanosystem [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(8): 1296-1302.
- [129] Liu P, He X X, Ren J H, *et al.* organic-inorganic hybrid perovskite nanowire laser arrays [J]. ACS Nano, 2017, 11(6): 5766-5773.
- [130] Cheng Z Y, Wang Z, Xing R B, *et al.* Patterning and photoluminescent properties of perovskite-type organic/inorganic hybrid luminescent films by soft lithography [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 376(3/4): 481-486.
- [131] Luan S F, Cheng Z Y, Xing R B, *et al.* Patterning organic luminescent materials by solvent-assisted dewetting and polymer-bonding lithography [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(8): 086102.