

激光与光电子学进展

快速响应的垂直结构二维钙钛矿光电探测器

张海博, 冀婷*, 何嘉玉, 石林林, 李国辉, 崔艳霞**

太原理工大学光电工程学院, 山西 太原 030024

摘要 制备基于二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ [PEA 为 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)\text{NH}_3$, MA 为 CH_3NH_3] 的垂直结构光电探测器, 当二维钙钛矿薄膜厚度为 280 nm 时, 器件的亮电流最大, 500 nm 处外量子效率达到 90%, 响应率达到 0.37 A/W, 探测率达到 3.4×10^{12} Jones (1 Jones = $1 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$)。当二维钙钛矿薄膜厚度减小时, 器件的响应时间没有持续减小, 而在其厚度为 80 nm 时器件的响应时间最短, 这是受载流子渡越时间和钙钛矿薄膜质量双重影响下的结果。在二维钙钛矿薄膜厚度为 80 nm 的基础上, 通过减小器件的有效面积, 其最终实现了 113 ns 的响应时间。本工作对推动低成本快速响应光电探测器的发展有着重要意义。

关键词 光电探测器; 二维钙钛矿; 快速响应; 垂直结构

中图分类号 O434 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230924

Fast-Response Vertical-Structure Two-Dimensional Perovskite Photodetector

Zhang Haibo, Ji Ting*, He Jiayu, Shi Linlin, Li Guohui, Cui Yanxia**

College of Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

Abstract A vertical-structure photodetector based on two-dimensional perovskite $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ [PEA is $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)\text{NH}_3$, MA is CH_3NH_3] is fabricated and its property is analyzed. The photocurrent of the device reaches a maximum when the thickness of the two-dimensional perovskite thin film is 280 nm, while at 500 nm, the external quantum efficiency reaches 90%, the responsivity reaches 0.37 A/W, and the detectivity reaches 3.4×10^{12} Jones (1 Jones = $1 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$). The response time of the device does not continue to decrease as the thickness of two-dimensional perovskite thin film decreases, but reaches a minimum at the thickness of 80 nm due to the effect of carrier transit time and the quality of perovskite thin film. By fixing the thickness of the two-dimensional perovskite film at 80 nm, we finally achieve a response time of 113 ns by reducing the effective area of the device. This work is of great significance to promote the development of low-cost and fast-response photodetectors.

Key words photodetector; two-dimensional perovskite; fast response; vertical structure

1 引言

光电探测器是一种利用光电效应将光信号转化为电信号的器件, 在光通信、生物医学、图像传感、红外遥感等领域有着广泛的应用^[1-8]。评价光电探测器的性能指标有响应度、探测率、响应时间等, 其中响应时间是一个重要参数, 其反映的是器件随输入光信号变化快慢的能力, 通常使用上升/下降时间来表征光电探测器的响应时间。上升时间是指光电流从饱和电流的 10% 上升到 90% 所用的时间, 下降时间是指光电流从

饱和电流的 90% 下降到 10% 所用的时间^[9-11]。实现快速响应对光通信、图像传感、环境监测以及生物医学等领域具有十分重要的意义。

传统的硅、砷化镓等无机半导体光电探测器可以实现快速响应, 但其存在制造工艺复杂、成本较高、质地脆弱等弊端, 无法满足成本、柔韧性等方面的需求。在新兴半导体材料中, 有机-无机杂化钙钛矿由于具有优异的光学和电学特性, 尤其具有高载流子迁移率, 成为了新一代快速响应光电探测器的候选材料之一^[12-15]。

收稿日期: 2023-03-22; 修回日期: 2023-04-20; 录用日期: 2023-04-28; 网络首发日期: 2023-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(61922060, 62174117, U21A20496, 61805172, 12104334, 61905173, 62205235)、山西省重点研发国际合作计划(201803D421044)、山西省自然科学基金(20210302123154, 20210302123169)、山西省高等学校科技成果转化培育项目(2020CG013)、山西省重点研发计划(202102150101007)、吕梁市高层次科技人才引进专项项目(Re2020206, Re2020207)

通信作者: *jiting@tyut.edu.cn; **yanxiacui@tyut.edu.cn

目前,基于有机-无机杂化钙钛矿材料的光电探测器已经实现了快速响应,最快的已经达到亚纳秒量级^[2]。然而,三维钙钛矿材料在高温、高湿度以及光照等条件下稳定性差,阻碍了其在实际中的应用^[16]。通过引入长链有机阳离子形成二维钙钛矿可以有效提高材料的稳定性,从而使其离实际应用更近。基于二维钙钛矿材料的光电探测器已经展现出了很好的稳定性^[17-23]。例如,基于 $(C_6H_5CH_2CH_2NH_3)_2PbBr_4$ 二维钙钛矿的光电探测器4个月后仍然保持良好的性能^[20]。已报道的基于二维钙钛矿的光电探测器大多为横向型结构,由于电极间距受限于掩模板,其响应时间一般为微秒或毫秒量级^[24-26]。与横向型光电探测器相比,垂直结构光电探测器电极间距可以通过控制各层的厚度来控制电极间距,有利于减小器件的寄生电容,并且通过改变薄膜厚度减小载流子的渡越时间,因此其响应速度可以更快^[10]。目前,基于垂直结构的二维钙钛矿光电探测器报道较少,响应时间已达到百纳秒量级^[21, 27-28]。然而,详细研究影响垂直型二维钙钛矿光电探测器响应时间因素方面的论文还未见报道。

本文制备了基于二维钙钛矿 $(PEA)_2(MA)_4Pb_5I_{16}$ [PEA为 $C_6H_5(CH_2)NH_3$, MA为 CH_3NH_3]的垂直结构光电探测器,讨论制约其响应时间的因素。通过改变其活性层的厚度及改变器件的有效面积来缩短器件的响应时间,最终实现了113 ns的响应时间。本工作可推动低成本快速响应光电探测器的发展。

2 实验

2.1 材料

聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)、苯乙基碘化胺(PEAI,纯度(下同) $\geq 99.5\%$)、甲基碘化胺(MAI,纯度 $\geq 99.5\%$,4次纯化)、[6,6]-苯基C61丁酸甲酯(PCBM,纯度 $>99\%$)均购于西安宝莱特光电科技有限公司;碘化铅(PbI_2 ,纯度为 99%)购于Thermo公司;硫氰化铵(NH_4SCN ,纯度为 99.99%)购于Sigma-Aldrich公司;氯化铵(NH_4Cl ,纯度为 99.99%)购于麦克林公司;2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP,99%)购于百灵威公司;银颗粒(Ag,99.99%)购于福州英菲迅光电科技有限公司;溶液N,N-二甲基甲酰胺(DMF, $>99.9\%$),氯苯(99.5%)购于aladdin公司;甲苯(AR, $\geq 99.5\%$)购于国药公司;异丙醇(AR)购于天津致远公司。所有材料都未进行进一步提纯处理。氧化铟锡(ITO)导电玻璃购于深圳市华宇联合科技有限公司,规格如下:面积为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$,方阻 $\leq 10\ \Omega$ 。

2.2 器件制备

ITO基底的处理:首先将清洗干净的ITO分别置于丙酮、异丙醇、无水乙醇超声15 min,用氮气吹干后移到手套箱。

空穴传输层PTAA的制备:将PTAA溶于甲苯,

制备质量浓度为 10 mg/mL 的溶液。将 $25\ \mu\text{L}$ PTAA溶液以转速为 4000 r/min 、时间为 40 s 旋涂在处理好的ITO基底上,然后放置在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 热台上退火 10 min 。

Al_2O_3 界面修饰层的制备:利用原子层沉积设备(重庆诺图科技有限公司D100-4882)在真空 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下利用 $Al(CH_3)_3$ 和 H_2O 交替反应,以 0.1 nm/cycle 的速率沉积 1.4 nm 厚的 Al_2O_3 ,结束后冷却 3 min 待用。

二维钙钛矿 $(PEA)_2(MA)_4Pb_5I_{16}$ 的制备:引入 NH_4Cl 和 NH_4SCN 作添加剂,改善钙钛矿的结晶性,并诱导二维钙钛矿垂直生长^[29-31]。PEAI、MAI、 PbI_2 、 NH_4SCN 、 NH_4Cl 各个材料的摩尔比为 $2:4:5:1:1$,溶剂为DMF。配制质量浓度不同的前驱体溶液,在手套箱中将 $60\ \mu\text{L}$ 钙钛矿溶液以转速为 5000 r/min 、时间为 45 s 旋涂在基底上,然后放置在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 热台上退火 15 min ,最终制备出的薄膜厚度分别为 420 、 340 、 280 、 140 、 80 、 50 nm 。

电子传输层PCBM的制备:将PCBM溶于氯苯,制备质量浓度为 20 mg/mL 的溶液。将 $25\ \mu\text{L}$ PCBM溶液以转速为 2700 r/min 、时间为 40 s 旋涂在钙钛矿薄膜表面。

空穴阻挡层BCP的制备:将BCP溶于异丙醇,制备质量浓度为 0.5 mg/mL 的溶液。将 $25\ \mu\text{L}$ BCP溶液以转速为 6000 r/min 、时间为 40 s 旋涂在PCBM薄膜表面。

Ag电极的制备:利用不同掩模板来改变器件的有效面积,利用蒸镀设备(沈阳立宁真空技术研究室LN-1084SC)在 $1 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 的高真空下,蒸镀 100 nm 厚的Ag电极。

最终,制备的垂直结构二维钙钛矿光电探测器结构如图1所示。

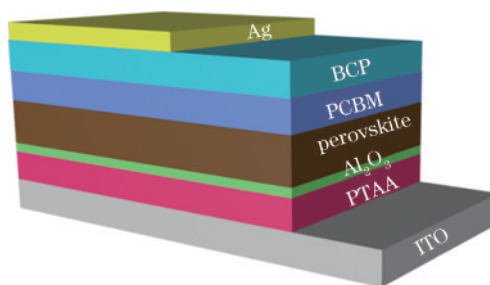


图1 垂直结构二维钙钛矿光电探测器结构图

Fig. 1 Structure diagram of vertical structure two-dimensional perovskite photodetector

2.3 器件表征

光电测试系统所在实验室环境处于密闭且室温(298 K)状态,在黑暗条件下进行单色光源测试。通过数字源表(Keithley 2400)测量探测器在暗态和入射光功率密度为 $1.5\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 532 nm 激光照射下的电流电压曲线,然后将电流除以器件的有效面积得到电流密度与电压($J-V$)的关系曲线;氙灯(ZOLIX

GLORIA-X150A)与单色仪(ZOLIX-Omni- λ 3005)组合用于光谱测量;瞬态光电流由超快频率为 6 kHz、脉宽为 235 fs、光强为 200 μ W 的 343 nm 飞秒激光照射在探测器上产生,再用示波器(Tektronix MDO4104C)收集光电流数据,最后计算得到光电探测器的响应时间。器件的截面透射电镜(TEM)由 JEM-2100Plus 测得;薄膜厚度由台阶仪(Bruker DektakXT)测得;X 射线衍射(XRD, 丹东浩元仪器 DX-2700BH)用来表征薄膜结晶性;原子力显微镜(AFM, 苏州飞时曼精密仪器 FM-Nanoview Ra-AFM)用于表征薄膜表面形貌。

3 结果与讨论

活性层厚度为 280 nm 时,器件的截面 TEM 图像如图 2 所示。由图 2 可知,各层之间形成了清晰的界面,是一个典型的垂直结构器件。ITO、PTAA/ Al_2O_3 、二维钙钛矿、PCBM/BCP 和 Ag 层的厚度分别为 160、30、280、45、160 nm。

为了提高二维钙钛矿薄膜的结晶性,促进二维钙钛矿层中的电荷输运,在前驱体中加入 NH_4SCN 和 NH_4Cl ^[29-31]。图 3(a)~图 3(d)为无添加剂和含不同添

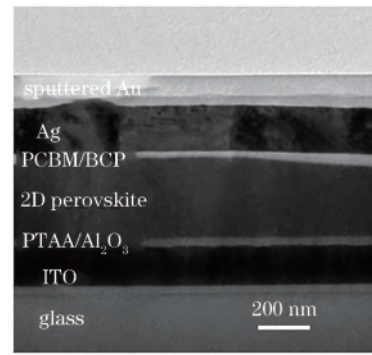


图 2 器件的截面 TEM 图像

Fig. 2 Cross-sectional TEM image of device

加剂的二维钙钛矿薄膜的 XRD 测试结果,无添加剂的薄膜结晶度很低,在约 14° 和 28° 处有弱而宽的峰,对应二维钙钛矿的(111)和(202)面。加入添加剂后,这两个衍射峰的强度增强,且半峰全宽变窄。结果表明, NH_4SCN 和 NH_4Cl 添加剂都能提高二维钙钛矿薄膜的结晶度,但是 NH_4SCN 的效果更好,同时添加 NH_4SCN 和 NH_4Cl 使二维钙钛矿薄膜的结晶度大大提高。由图 2 可知,器件形成了垂直方向生长的二维钙钛矿薄膜,这有利于电荷输运。

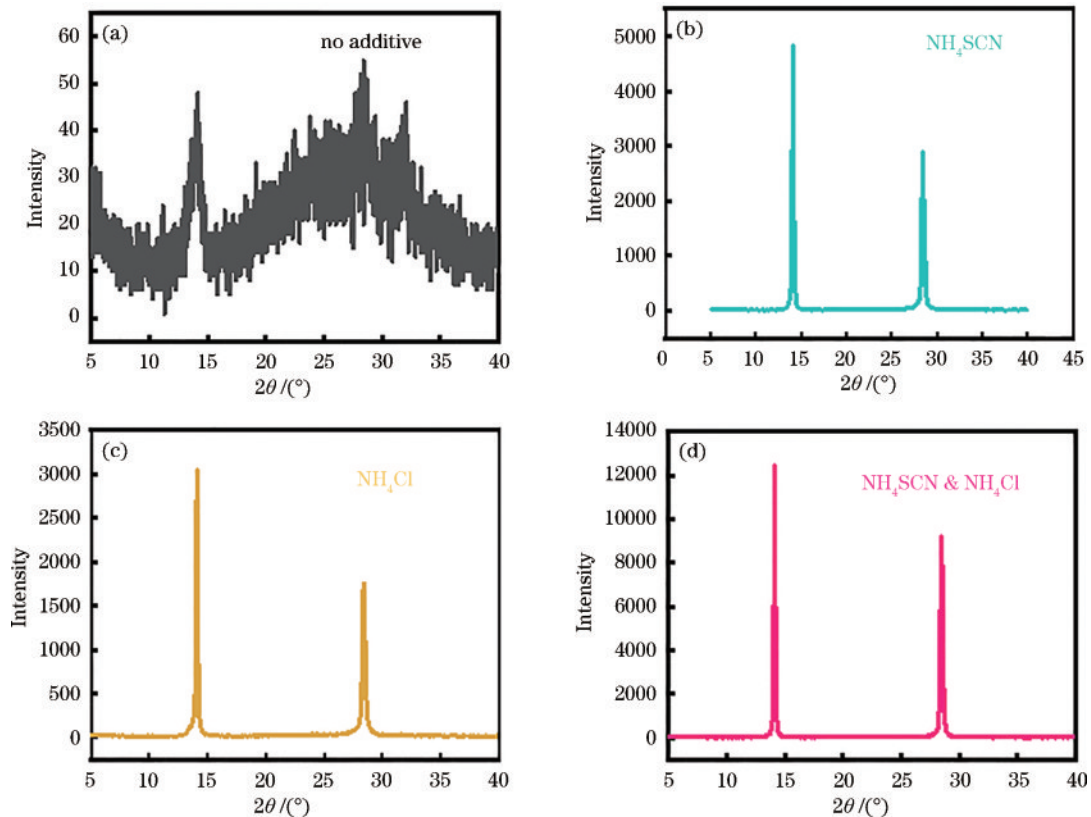


图 3 二维钙钛矿薄膜的 XRD 图谱。(a)无添加剂;(b) NH_4SCN ;(c) NH_4Cl ;(d) NH_4SCN 和 NH_4Cl

Fig. 3 XRD patterns of two-dimensional perovskite thin film. (a) No additive; (b) NH_4SCN ; (c) NH_4Cl ; (d) NH_4SCN and NH_4Cl

图 4(a)、图 4(b)为不同厚度的二维钙钛矿光电探测器在暗态和入射光功率密度为 $1.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 532 nm 激光照射下的 J - V 曲线图。可以发现,不同厚度器件的

暗电流均维持在一个较低的水平, -1 V 下器件的暗电流密度达到 10^{-4} mA/cm^2 ,主要是由于二维钙钛矿底部氧化铝界面层的作用^[28]。当活性层厚度从 50 nm 增加

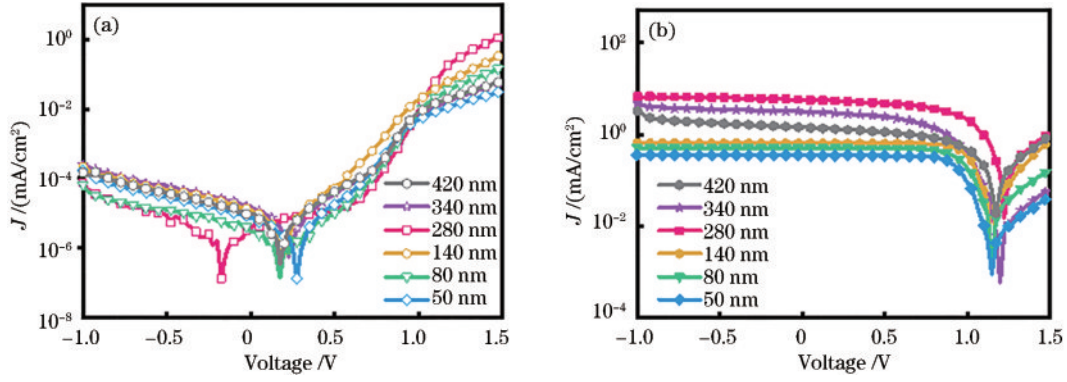


图 4 不同厚度的二维钙钛矿光电探测器的 J - V 曲线图。(a) 在暗态下; (b) 在激光照射下

Fig. 4 J - V curves of two-dimensional perovskite photodetectors with different thicknesses. (a) In dark state; (b) in laser irradiation

到 280 nm 时,随着活性层厚度的增加产生的光生载流子的数目也增加,在外加偏压的作用下,电极所收集到的载流子数目增多,因此亮电流也随之增大。继续增加钙钛矿薄膜的厚度会增加载流子复合的概率,电极所收集到的载流子数目减少,从而器件的亮电流下降。因此,二维钙钛矿薄膜厚度为 280 nm 时,亮电流最大。

图 5(a)~(c) 为不同厚度二维钙钛矿光电探测器在 0 V 偏压下的外量子效率 (f_{EQE})、响应度 (R_0)、探测率 (D^*),具体可表示为

$$f_{\text{EQE}} = \frac{I_{\text{ph}}/e}{P_{\text{in}}/(h\nu)}, \quad (1)$$

$$R_0 = \frac{I_{\text{ph}}}{P_{\text{in}}}, \quad (2)$$

当暗电流在噪声电流中占主要部分时,探测率 D^* 可表

示为

$$D^* = \frac{R_0}{\sqrt{2eJ_d}}, \quad (3)$$

式中: I_{ph} 为亮电流; e 为单位电荷; P_{in} 为照射在探测器上的光功率; h 为普朗克常量; ν 为光的频率; $h\nu$ 为入射光子能量; J_d 为暗电流密度。由图 5(a)~图 5(c) 可知,当二维钙钛矿薄膜厚度为 280 nm 时,器件的 f_{EQE} 最高达到 90%。随着钙钛矿层薄膜厚度的减小,器件的 f_{EQE} 峰值也在降低,当钙钛矿薄膜厚度为 50 nm 时,其 f_{EQE} 峰值为 47%。随着二维钙钛矿厚度的减小, R_0 从 0.37 A/W 降低至 0.19 A/W, D^* 从 3.4×10^{12} Jones ($1 \text{ Jones} = 1 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$) 降低至 1.6×10^{12} Jones。这是因为随着活性层厚度的减小,器件对光子的吸收降

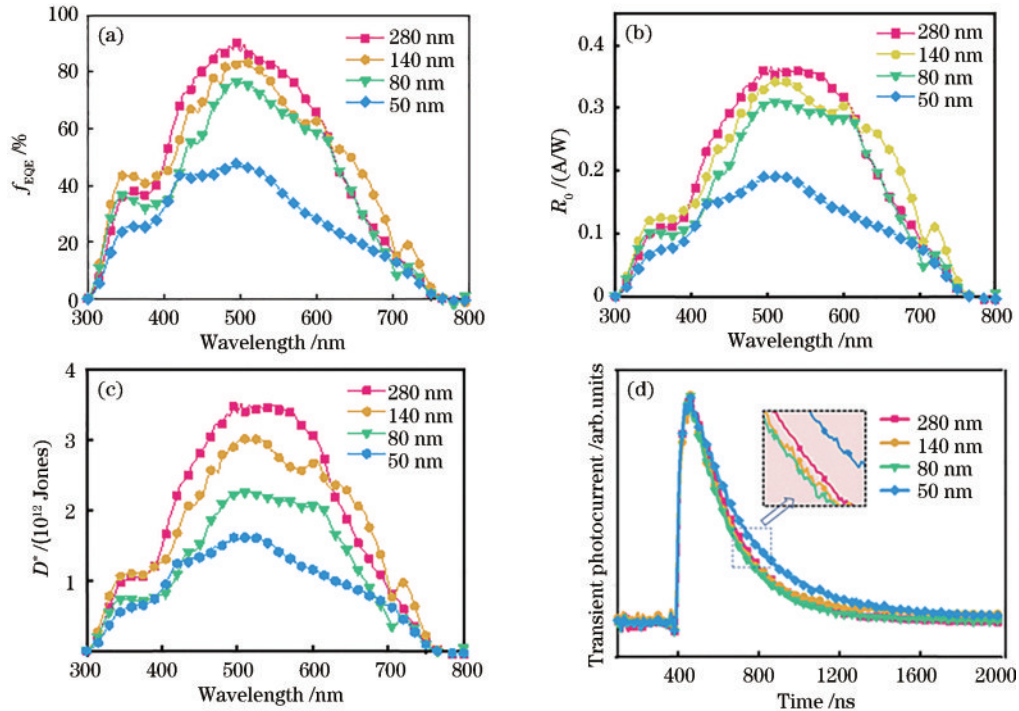


图 5 不同厚度二维钙钛矿器件在 0 V 偏压下的参数。(a) f_{EQE} ; (b) R_0 ; (c) D^* ; (d) 瞬态光电流曲线

Fig. 5 Parameters of two-dimensional perovskite devices with different thicknesses under 0 V bias voltage. (a) f_{EQE} ; (b) R_0 ; (c) D^* ; (d) transient photocurrent curves

低,亮电流减小,进而导致器件的 f_{EQE} 、 R_0 以及 D^* 均随之降低。图 5(d)为不同厚度二维钙钛矿光电探测器的瞬态光电流曲线,器件的响应时间如表 1 所示,响应时间 τ 为上升时间 τ_{rise} 与下降时间 τ_{fall} 之和。随着二维钙钛矿薄膜厚度的减小,器件的响应时间先减小后增大。在活性层厚度为 80 nm 时,器件的响应时间最短,此时上升时间为 30 ns,下降时间为 422 ns。下降时间要比上升时间长,这是因为器件的各层界面存在一定的缺陷,上升和下降的时间会受到电荷俘获和去俘获的影响,电荷去俘获的过程比较慢,从而导致下降时间偏长^[32]。

表 1 不同厚度二维钙钛矿光电探测器的响应时间

Table 1 Response time of two-dimensional perovskite photodetectors with different thicknesses

Perovskite film thickness /nm	τ_{rise} /ns	τ_{fall} /ns	τ /ns
280	33	564	597
140	34	533	567
80	30	422	452
50	43	730	773

对垂直结构光伏型光电探测器而言,若载流子漂移速度为 v_s ,穿过空间电荷区的宽度为 ω ,则所需要的渡越时间 τ_s 为

$$\tau_s = \frac{\omega}{v_s} = \frac{\omega}{\mu E} = \frac{\omega}{\mu \left(\frac{V}{\omega} \right)} = \frac{\omega^2}{\mu V}, \quad (4)$$

式中: E 为电场; V 为空间电荷区的电压; μ 为材料的电子迁移率^[33]。由式(4)可知,空间电荷区越薄,渡越时间越短,响应速度越快。但材料内部的陷阱同样也是影响光生载流子捕获的主要因素。对不同厚度的二维钙钛矿薄膜进行 XRD 以及 AFM 测试。图 6 为不同厚度

二维钙钛矿薄膜的 XRD 测试结果,随着薄膜厚度的减小,14°和 28°处的峰峰值高度在降低,这表明晶相含量减小;14°处的半峰全宽从 0.1758 加宽到 0.2101,28°处的半峰全宽从 0.2265 加宽到 0.2576。这表明随着活性层厚度的减小,钙钛矿晶粒在变小,薄膜结晶质量变差。

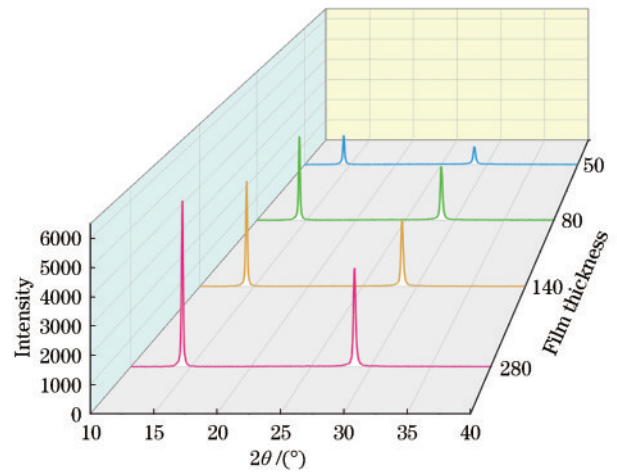


图 6 不同厚度二维钙钛矿薄膜的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of two-dimensional perovskite films with different thicknesses

图 7(a)~图 7(d)为不同厚度二维钙钛矿薄膜的 AFM 表面形貌图。二维钙钛矿薄膜的粗糙度随着钙钛矿薄膜厚度的减小而增加,粗糙度均方根(RMS)分别为 3.22、6.92、10.54、12.07 nm。这说明钙钛矿晶体质量下降,会导致更多光生载流子被陷阱捕获,使器件的响应速度变慢。综上所述,当二维钙钛矿薄膜厚度变薄时,由式(4)可得渡越时间会随着厚度的减小而减小。但薄膜厚度变薄的同时钙钛矿晶粒变小,晶体质

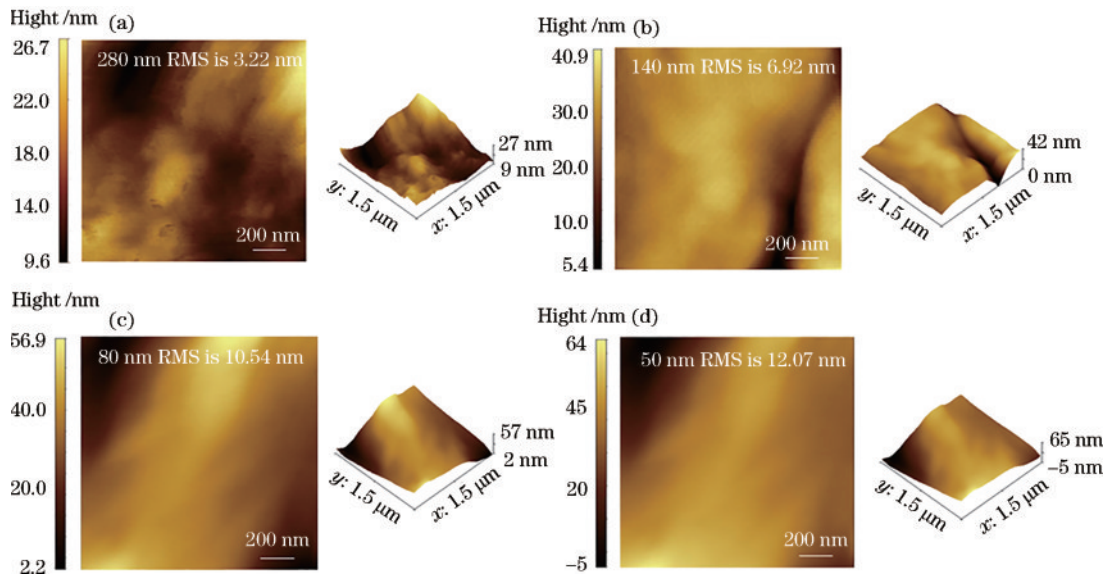


图 7 不同厚度二维钙钛矿薄膜的 AFM 表面形貌图(a)280 nm;(b)140 nm;(c)80 nm;(d)50 nm

Fig. 7 AFM surface topographies of two-dimensional perovskite films with different thicknesses (a) 280 nm; (b) 140 nm; (c) 80 nm; (d) 50 nm

量下降,导致光生载流子被陷阱捕获的概率变大,增加了响应时间。综合以上因素,当薄膜厚度适中(80 nm)时,器件响应时间最短,这解释了本实验的现象。

另外,在活性层厚度为 80 nm 的情况下,利用不同形状的电极掩模板来制备不同有效面积的器件。由图 5(d)可知,有效面积为 $0.2\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$ 时,器件的上升时间为 30 ns,下降时间为 422 ns。图 8 为有效面积分别为 $0.2\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ 和 $0.2\text{ cm} \times 0.025\text{ cm}$ 的两个器件的响应时间测试结果,随着器件有效面积的减小,器件的响应时间也在不断减小。当器件的有效面积为 $0.2\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ 时,器件的上升时间为 23 ns,下降时间为 270 ns。当器件的有效面积减小到 $0.2\text{ cm} \times 0.025\text{ cm}$ 时,器件的响应时间最短,上升时间为 21 ns,下降时间为 92 ns。光伏型光电探测器的响应时间 τ 可表示为

$$\tau = RC, \quad (5)$$

式中: R 为欧姆接触电阻和外电路负载电阻之和; C 为探测器的电容。其中

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A_d}{\omega}, \quad (6)$$

式中: ϵ_r 为相对介电常数; ϵ_0 为真空中的介电常数; A_d 为有效面积^[33]。随着器件有效面积的减小,器件的电容也减小,响应时间也减小。

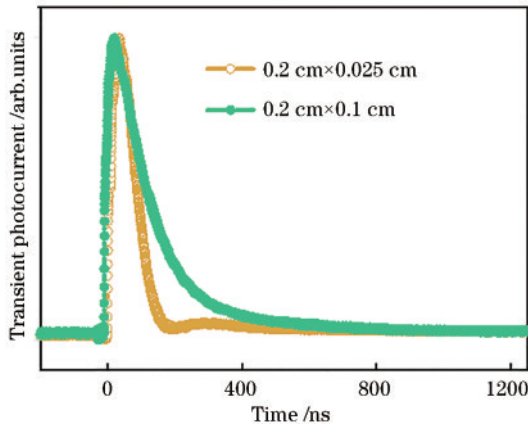


图 8 基于不同有效面积的光电探测器瞬态光电流曲线
Fig. 8 Transient photocurrent curves of photodetectors based on different effective areas

表 2 为目前报道的二维钙钛矿光电探测器的响应时间,大多数报道的具有横向结构的二维钙钛矿光电探测器表现出微秒或毫秒量级的响应时间。但有一个例外, $(\text{PA})_2(\text{FA})\text{Pb}_2\text{I}_7$ (PA 为 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3$) 单晶横向型光电探测器的响应时间可达 2.54 ns^[34]。垂直结构的器件总体响应时间较短,所制备的二维钙钛矿光电探测器的响应速度在已报道的二维钙钛矿光电探测器中处于领先水平。表 2 中:MA 为 CH_3NH_3 、FA 为 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ 、PEA 为 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3$ 、BA 为 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3$ 、PA 为 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3$ 、PDA 为 1,3-丙二胺。

表 2 二维钙钛矿光电探测器的响应时间总结

Table 2 Summary of response time of two-dimensional perovskite photodetector

Device structure	Photoactive layer	Response time	Method
Lateral-type	$(\text{BA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$	10/7.5 ms	Ref. [35]
	$(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$	0.21/0.24 s	Ref. [36]
	$(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$	52.1 μs	Ref. [37]
	$(\text{PA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{I}_7$	1.52/1.67 μs	Ref. [38]
	$(\text{BA})_2\text{PbI}_4$	1.7/3.9 μs	Ref. [39]
	$(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$	34 ms	Ref. [40]
	$(\text{PA})_2(\text{FA})\text{Pb}_2\text{I}_7$	0.86/2.54 ns	Ref. [34]
	$(\text{BA})_2\text{Pb}_2\text{I}_7$	< 4 ms	Ref. [41]
	$(\text{BA})_2(\text{MA})\text{Pb}_2\text{Br}_7$	20 μs	Ref. [42]
	$(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$	21/37 μs	Ref. [18]
	$(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2(\text{FA})\text{Pb}_2\text{I}_7$	310/520 μs	Ref. [43]
	$(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$	0.41/0.37 ms	Ref. [20]
	$(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$	3.53/3.78 ms	Ref. [44]
	2D FAPbI ₃	0.35/0.54 ms	Ref. [26]
$(\text{BA})_2\text{CsPb}_2\text{Br}_7$	~300 μs	Ref. [25]	
Vertical-type	$(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$	33/564 ns	Ref. [28]
	$(\text{PDA})(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$	20/45 ms	Ref. [21]
	$(\text{PEA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$	29/152 ns	Ref. [27]
	$(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$	21/92 ns	This work

4 结 论

制备了结构为 ITO/PTAA/ AlO_3 / $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ /PCBM/BCP/Ag 的垂直型二维钙钛矿光电探测器。通过改变二维钙钛矿薄膜的厚度和器件的有效面积来研究器件的响应时间。当二维钙钛矿薄膜厚度为 280 nm 时,器件的亮电流最大,在 500 nm 处 f_{EQE} 达到 90%、 R_0 达到 0.37 A/W、 D^* 达到 3.4×10^{12} Jones。当二维钙钛矿薄膜厚度减小时,器件的亮电流密度 f_{EQE} 、 R_0 以及 D^* 均随之降低,这是因为当薄膜变薄后,器件对光电子的吸收减弱,光生载流子减少。但器件的响应时间没有持续减小,在厚度为 80 nm 时响应时间最短(452 ns),这归因于薄膜变薄后,载流子渡越距离减小,但同时钙钛矿薄膜的结晶质量也在下降,故在载流子渡越距离和活性层薄膜质量的双重制约下,器件的响应时间没有持续减小。此外,还研究了器件有效面积对响应时间的影响,器件有效面积减小,导致电容减小,器件的时间常数也在减小,故器件的响应时间也随之减小,最终达到 113 ns 的快速响应,在已报道的二维钙钛矿光电探测器中处于领先水平。本工作可推动低成本快速响应光电探测器的发展。

参 考 文 献

- [1] 柯宇轩, 岑颖乾, 蔡殿禹, 等. 基于二维材料的光通信波段光电探测器[J]. 中国激光, 2023, 50(1): 0113008.
Ke Y X, Cen Y Q, Qi D Y, et al. Two-dimensional materials photodetectors for optical communications[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(1): 0113008.
- [2] Morteza N A, Vafaie M, Johnston A, et al. Sub-millimetre light detection and ranging using perovskites [J]. Nature Electronics, 2022, 5(8): 511-518.
- [3] Shi L L, Liang Q B, Wang W Y, et al. Research progress in organic photomultiplication photodetectors[J]. Nanomaterials, 2018, 8(9): 713.
- [4] 孙立奇, 王登魁, 房丹, 等. CdSe量子点修饰 ZnO 微米线快速响应的紫外光电探测器[J]. 中国激光, 2022, 49(13): 1303001.
Sun L Q, Wang D K, Fang D, et al. Quantum dots modified ZnO based fast-speed response ultraviolet photodetector[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(13): 1303001.
- [5] Miao J L, Zhang F J. Recent progress on highly sensitive perovskite photodetectors[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(7): 1741-1791.
- [6] 沈洁莲, 冀婷, 李国辉, 等. 双通阳极氧化铝模板辅助图案化纳米结构的制备及其在光电领域的应用进展[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(3): 0300001.
Shen J L, Ji T, Li G H, et al. Through-hole anodized aluminum oxide template assisted fabrication of patterned nanostructures and their applications in optoelectronic devices[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(3): 0300001.
- [7] Ma N N, Jiang J Z, Zhao Y, et al. Stable and sensitive tin-lead perovskite photodetectors enabled by azobenzene derivative for near-infrared acousto-optic conversion communications[J]. Nano Energy, 2021, 86: 106113.
- [8] 廖卓冬, 李珂, 刘浩冉, 等. 用于 100 Gb/s 光通信系统的 p 区倒置型 APD 的研究[J]. 中国激光, 2022, 49(13): 1306002.
Liao Z D, Li K, Liu H R, et al. Avalanche photodiode with p-down structure for 100 Gb/s optical communication system[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(13): 1306002.
- [9] Mukhokosi E P, Maaza M. Influence of device architectures and mobility on response/recovery time of metal halide perovskites: a review[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(3): 1555-1580.
- [10] Zhao Y, Li C L, Shen L. Recent advances on organic-inorganic hybrid perovskite photodetectors with fast response[J]. InfoMat, 2019, 1(2): 164-182.
- [11] Li C L, Wang H L, Wang F, et al. Ultrafast and broadband photodetectors based on a perovskite/organic bulk heterojunction for large-dynamic-range imaging[J]. Light: Science & Applications, 2020, 9: 31.
- [12] Yoo J J, Seo G, Chua M R, et al. Efficient perovskite solar cells via improved carrier management[J]. Nature, 2021, 590(7847): 587-593.
- [13] Gao J, Liang Q B, Li G H, et al. Single-crystalline lead halide perovskite wafers for high performance photodetectors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(27): 8357-8363.
- [14] Huang Y T, Kavanagh S R, Scanlon D O, et al. Perovskite-inspired materials for photovoltaics and beyond—from design to devices[J]. Nanotechnology, 2021, 32(13): 132004.
- [15] Ji T, Wang Y K, Feng L, et al. Charge transporting materials for perovskite solar cells[J]. Rare Metals, 2021, 40(10): 2690-2711.
- [16] 杨洁, 皮明雨, 张丁可, 等. 低维钙钛矿光电探测器研究进展[J]. 发光学报, 2021, 42(6): 755-773.
Yang J, Pi M Y, Zhang D K, et al. Recent progress on low-dimensional perovskite photodetectors[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2021, 42(6): 755-773.
- [17] Lim J W, Wang H, Choi C H, et al. Self-powered reduced-dimensionality perovskite photodiodes with controlled crystalline phase and improved stability[J]. Nano Energy, 2019, 57: 761-770.
- [18] Liu Y C, Ye H C, Zhang Y X, et al. Surface-tension-controlled crystallization for high-quality 2D perovskite single crystals for ultrahigh photodetection[J]. Matter, 2019, 1(2): 465-480.
- [19] 韩娜, 冀婷, 崔艳霞, 等. 二维层状钙钛矿材料及其应用研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(7): 070002.
Han N, Ji T, Cui Y X, et al. Research progress of two-dimensional layered perovskite materials and their applications[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(7): 070002.
- [20] Zhang Y X, Liu Y C, Xu Z, et al. Two-dimensional (PEA)₂PbBr₄ perovskite single crystals for a high performance UV-detector[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(6): 1584-1591.
- [21] Gu H, Chen S C, Zheng Q D. Long-term stable 2D dion-jacobson phase perovskite photodiode with low dark current and high on/off ratio[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2021, 40(12): 1621-1630.
- [22] Li Y T, Han L, Liu H, et al. Review on organic-inorganic two-dimensional perovskite-based optoelectronic devices[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2022, 4(2): 547-567.
- [23] 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): 010001.
Liu Y Z, Li G H, Cui Y X, et al. Research progress in perovskite photodetectors[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(1): 010001.
- [24] Zhao Y J, Qiu Y C, Feng J G, et al. Chiral 2D-perovskite nanowires for stokes photodetectors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(22): 8437-8445.
- [25] Wang J Q, Liu Y, Han S G, et al. Ultrasensitive polarized-light photodetectors based on 2D hybrid perovskite ferroelectric crystals with a low detection limit [J]. Science Bulletin, 2021, 66(2): 158-163.
- [26] Yu D J, Cao F, Gu Y, et al. Broadband and sensitive two-dimensional halide perovskite photodetector for full-

- spectrum underwater optical communication[J]. *Nano Research*, 2021, 14(4): 1210-1217.
- [27] Ji T, Zhang H K, Han N, et al. Plasmonic nanoprism enhanced quasi-2D Ruddlesden-Popper layered perovskite photodetectors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(3): 1110-1117.
- [28] Ji T, Zhang H B, Guo J H, et al. Highly sensitive self-powered 2D perovskite photodiodes with dual interface passivations[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(10): 2210548.
- [29] Fu W F, Wang J, Zuo L J, et al. Two-dimensional perovskite solar cells with 14.1% power conversion efficiency and 0.68% external radiative efficiency[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(9): 2086-2093.
- [30] Zhang X Q, Wu G, Fu W F, et al. Orientation regulation of phenylethylammonium cation based 2D perovskite solar cell with efficiency higher than 11% [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(14): 1702498.
- [31] Zhang X Q, Wu G, Yang S D, et al. Vertically oriented 2D layered perovskite solar cells with enhanced efficiency and good stability[J]. *Small*, 2017, 13(33): 1700611.
- [32] 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.
- [33] 张建奇. 红外探测器[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2016.
- Zhang J Q. Infrared detector[M]. Xi'an: Xidian University Press, 2016.
- [34] Han S G, Yao Y P, Liu X T, et al. Highly oriented thin films of 2D ruddlesden-popper hybrid perovskite toward superfast response photodetectors[J]. *Small*, 2019, 15(39): 1901194.
- [35] Zhou J C, Chu Y L, Huang J. Photodetectors based on two-dimensional layer-structured hybrid lead iodide perovskite semiconductors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(39): 25660-25666.
- [36] Chen J N, Wang Y G, Gan L, et al. Generalized self-doping engineering towards ultrathin and large-sized two-dimensional homologous perovskites[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(47): 15089-15093.
- [37] Feng J G, Gong C, Gao H F, et al. Single-crystalline layered metal-halide perovskite nanowires for ultrasensitive photodetectors[J]. *Nature Electronics*, 2018, 1(7): 404-410.
- [38] Han S G, Wang P, Zhang J, et al. Exploring a polar two-dimensional multi-layered hybrid perovskite of $(C_5H_{11}NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ for ultrafast-responding photodetection[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2018, 12(8): 1800060.
- [39] Wang K, Wu C C, Yang D, et al. Quasi-two-dimensional halide perovskite single crystal photodetector [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4919-4929.
- [40] Fang C, Wang H Z, Shen Z X, et al. High-performance photodetectors based on lead-free 2D ruddlesden-popper perovskite/MoS₂ heterostructures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 8419-8427.
- [41] He X X, Wang Y G, Li K, et al. Oriented growth of ultrathin single crystals of 2D ruddlesden-popper hybrid lead iodide perovskites for high-performance photodetectors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(17): 15905-15912.
- [42] Li L N, Liu X T, Li Y B, et al. Two-dimensional hybrid perovskite-type ferroelectric for highly polarization-sensitive shortwave photodetection[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(6): 2623-2629.
- [43] Wang Y Y, Liu X T, Li L N, et al. $(C_6H_{13}NH_3)_2(NH_2CHNH_2)Pb_2I_7$: a two-dimensional bilayer inorganic-organic hybrid perovskite showing photodetecting behavior [J]. *Chemistry-an Asian Journal*, 2019, 14(9): 1530-1534.
- [44] Wei Y Z, Feng G T, Mao P, et al. Lateral photodetectors based on double-cable polymer/two-dimensional perovskite heterojunction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(7): 8826-8834.