

引用格式: ZHANG Xi-sheng, YAN Chun-yu, WU Ti-hui, *et al.* Fabrication of CsPbBr₂ Quantum Dots and Its Photodetector Performance[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(1):0123002

张喜生, 晏春愉, 吴体辉, 等. CsPbBr₂量子点制备及其光探测器性能[J]. 光子学报, 2020, 49(1):0123002

CsPbBr₂量子点制备及其光探测器性能

张喜生, 晏春愉, 吴体辉, 李霖峰, 郭俊华, 姚陈忠

(运城学院 物理与电子工程系, 山西 运城 044000)

摘 要:采用热注入法制备空气稳定性良好的 CsPbBr₂量子点, 以 375 nm 的脉冲激光作为激发光源研究其光致发光性能. 通过旋涂的方式制备相应薄膜, 将其作为光敏层应用到光探测器, 并对器件的光电子性能和稳定性进行详细研究. 结果表明: CsPbBr₂量子点在 635 nm 附近有强烈的荧光效应, 光谱发光峰较窄, 半峰宽约为 35 nm. CsPbBr₂量子点禁带宽度为 1.90 eV, 制备的探测器光检测带宽从紫外光 260 nm 到红光 650 nm, 光响应度为 0.26 A/W, 高开/关比高达 10⁴, 上升/衰减时间为 3.5 ms/3.5 ms. 在 25℃, 湿度在 25%~35% 大气环境下存储 60 天, 性能与初始值相比几乎没有变化. CsPbBr₂量子点具有优异的稳定性、可制备高性能的宽带光检测和易于制造等优点, 具备一定的应用前景.

关键词:量子点; 光探测器; 热注入法; 钙钛矿; CsPbBr₂; 光响应

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

doi:10.3788/gzxb20204901.0123002

Fabrication of CsPbBr₂ Quantum Dots and Its Photodetector Performance

ZHANG Xi-sheng, YAN Chun-yu, WU Ti-hui, LI Lin-feng, GUO Jun-hua, YAO Chen-zhong
(Department of Physics and Technology, Yuncheng University, Yuncheng, Shanxi 044000, China)

Abstract: CsPbBr₂ Quantum Dots (QDs) with good air stability were prepared by hot injection method. The photoluminescence performance of QDs was studied using 375 nm pulsed laser as excitation source. Photodetectors (PD) based on air-stable CsPbBr₂ QDs were designed and fabricated using a facial spin-coating method. The optoelectronic properties and stability of the devices were also studied in detail. The results show that the quantum dots have strong fluorescence effect near 635 nm, the spectral luminescence peak is relatively narrow, and the half-peak width is about 35 nm. The band gap of CsPbBr₂ quantum dots is 1.90 eV. As a result, the PDs are capable of broad bandwidth photodetection from deep UV 260 nm to visible 650 nm region with good photoresponsivity of 0.26 A/W, high on/off ratio up to 10⁴ and very short rise/decay time of 3.5 ms/3.5 ms. Furthermore, the device performance shows very little degradation at 25%~35% humidity and 25℃ over the course of 60 days of storages in ambient condition. The combination of high performance broad bandwidth photodetection, remarkable stability and easy fabrication categorizes the CsPbBr₂ QDs as a kind of very promising semiconducting materials for optoelectronic applications.

Key words: Quantum dots; Photodetector; Perovskite; CsPbBr₂; Photoresponse

OCIS Codes: 230.0040; 040.5160; 310.1860; 300.6470; 160.5140; 300.2530

0 引言

宽带光电探测器被广泛应用于手机, 相机, 汽车, 飞机和卫星等方面^[1-3], 受到广泛的关注. 传统的

基金项目: 国家自然科学基金 (Nos. 2157230, U180110), 山西省科技创新项目 (No. 2019L0850), 山西省科技研究基金 (No. 201701D211004), 运城学院校级科研项目 (Nos. CY-2018014, YQ-2019002)

第一作者: 张喜生 (1982-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为硅基与钙钛矿光电器件的性能优化. Email: zhangxi110990@126.com

收稿日期: 2019-08-11; 录用日期: 2019-11-28

<http://www.photon.ac.cn>

硅和其他材料制备的探测器通常具有复杂的结构,需要高温和长期的制造过程^[4-6].为开发下一代光探测器,需要新的半导体材料和低成本的器件组装技术.近年来开发研究的钙钛矿具有较强的光吸收能力,较弱的束缚激子,较长距离的电荷载体扩散和明显的缺陷容忍等优点,有望成为一种具有发展前景的材料^[7-9],同时,在大气环境下采用溶液法可以实现方便,低成本地制备.近几年报道的有机-无机混合钙钛矿光探测器的性能指标可与商业硅器件相媲美.然而,许多问题仍然没有得到解决,特别是有机-无机杂化钙钛矿材料的不稳定性,对氧气和水分的极端敏感性导致了存储,制造和设备操作的关键环境的限制.瑞士洛桑联邦理工学院 GRAETZEL 教授课题组发现,该器件需在湿度小于 1% 的大气条件下制造和储存^[10].中国科学院宁波材料技术与工程研究所方俊锋研究团队的研究表明,钙钛矿薄膜内部的离子会沿晶界发生定向迁移,这是造成钙钛矿电池效率衰退的重要原因^[11],南京理工大学曾海波教授课题研究发现,由于有机基团的存在,导致有机光子材料的光稳定性和热稳定性变差^[12].因此,迫切需要寻找新的稳定钙钛矿材料来制备高性能光探测器.

近两年,一种新的体系全无机 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 钙钛矿引起广泛关注, Cs⁺ 替代有机-无机杂化钙钛矿材料中不稳定的有机成分,有望提高电池的稳定性,无机钙钛矿材料体系同时拥有优异发光特性和电传输特性^[13-15].将无机钙钛矿材料制备成膜可以集成到各种光电器件中,钙钛矿薄膜及其量子点已经在太阳能电池、发光二极管、光探测器及激光器等领域广泛应用^[16-20].由于存在大量的本征缺陷,无机钙钛矿块体薄膜的稳定性差,量子效率通常很低,限制了其在光电等领域中的应用.研究表明,随着钙钛矿尺寸的减小,不仅可以有效地降低其内部缺陷的数目,而且量子点的表面可以方便地被调控,从而使其可以应用到各种器件结构中^[21, 22].

全无机钙钛矿量子点材料中,立方相 CsPbI₃ 量子点带隙约 1.73 eV,可用于紫外-可见宽波段光探测器,与块体材料相比,稳定性明显提高,但在空气中只能稳定数月,室温下易相变成宽带隙正交相 CsPbI₃ (2.83 eV),严重影响器件的稳定性^[23, 24].相对于 CsPbI₃ 量子点而言, CsPbBrI₂ 无机钙钛矿量子点带隙较大,但其稳定性明显提高^[25, 26].本文采用热注入法制备了空气稳定性好的量子点 CsPbBrI₂ 墨汁,通过旋涂的方式制备相应薄膜,将其作为光敏层应用到光电探测器,对器件的光响应性能和稳定性进行详细研究.量子点墨汁在 635 nm 附近有强烈的荧光效应,光谱发光峰较窄,半峰宽约为 35 nm. CsPbBrI₂ 量子点禁带宽度为 1.90 eV,制备的探测器具有较宽的光检测带宽(260~650 nm),良好的光响应度(0.26 A/W),高开/关比(高达 10⁴),短上升/衰减时间(小于 3.5 ms/3.5 ms).在 25℃,湿度在 25%~35% 大气环境存储 60 天后,性能与初始值相比几乎没有变化. CsPbBrI₂ 量子点具有优异的稳定性,高性能的宽带光检测和易于制造等优点,具备一定的应用前景.

1 实验

1.1 CsPbBrI₂ 量子点的制备

金丝(Au): 纯度 99.99%, 购于国药试剂公司; 碘化铅(PbI₂): 纯度 99.9985%, 溴化铅(PbBr₂): 纯度 99.999% 购于 Alfa Aesar 公司; 碳酸铯(Cs₂CO₃): 纯度 99.9%, 1-十八烯(ODE): 纯度 90%, 油酸(OA): 纯度 90%, 油胺(OAm): 纯度 70% 等溶剂均采购于阿拉丁试剂公司. CsPbBrI₂ 钙钛矿量子点合成过程如下: 首先, 将 100 mL 三口烧瓶置于恒温电加热磁力搅拌器上, 依次加入碳酸铯(Cs₂CO₃, 0.8 g)、油酸(OA, 2.5 mL) 和 1-十八烯(ODE, 30 mL), 抽真空搅拌加热到 140℃, 脱气去瓦斯 30 min 后关闭真空阀门通氩气, 交替开关真空和氩气阀门三次后, 所得澄清溶液为 Cs+油酸盐溶液, 将溶液降温为 120℃ 在氩气保护条件下待用. 其次, 将 PbI₂ (0.578 g)、PbBr₂ (0.23 g)、ODE (60 mL) 加入另一个 150 mL 圆底烧瓶后置于恒温电加热磁力搅拌器上, 抽真空并搅拌加热至 120℃, 30 min 后关闭真空阀门, 通氩气. 随后加入改性剂油酸(OA, 6 mL), 油胺(OAm, 6 mL), 三正辛基膦(TOP, 6 mL), 再抽真空去水氧 30 min, 当 PbX₂ (X=Br, I) 完全溶解后, 交替开关真空和氩气阀门三次, 待溶液澄清不再释放气体时, 将溶液在氩气保护条件下将温度升高至所需的注入温度. 最后, 迅速将 5 mL Cs⁺ 油酸盐溶液注入铅溶液中, 反应 5 s 后, 迅速将反应混合物放在冰浴中冷却, 将反应溶液倒入烧杯后, 加入约反应物溶液三倍体积的乙酸乙酯, 转移至离心管, 8 000 rpm 离心 1 min 得到的最终产物即为 CsPbBrI₂ 量子点, 最终的量子点溶解在 5 mL 正辛烷中用于旋涂薄膜所用的前驱液. 通过反应温度也可以控制最终量子点的大小, 并且反应温度越高, 量子点的

粒径越大.

1.2 探测器的制备

将 1.5 cm × 1.5 cm 石英玻璃, 依次放入去离子水, 丙酮和异丙醇中分别超声 15 min, 然后用氮气枪吹干. 然后取 60 μL 的钙钛矿量子点墨汁进行旋涂, 旋涂为两步连续法, 第一步为 1 000 rpm 旋涂 20 s, 第二步为 3 000 rpm 旋涂 40s, 在第二步开始时, 在样品的表面快速的滴加 300 μL 的乙酸乙酯, 连续重复上述步骤旋涂 4 次得到钙钛矿薄膜, 整个制备过程都在大气环境中进行. 室温干燥 1h 后蒸镀 100 nm 厚 Au 作为叉指电极, 掩膜版规格为 2 000/5 μm.

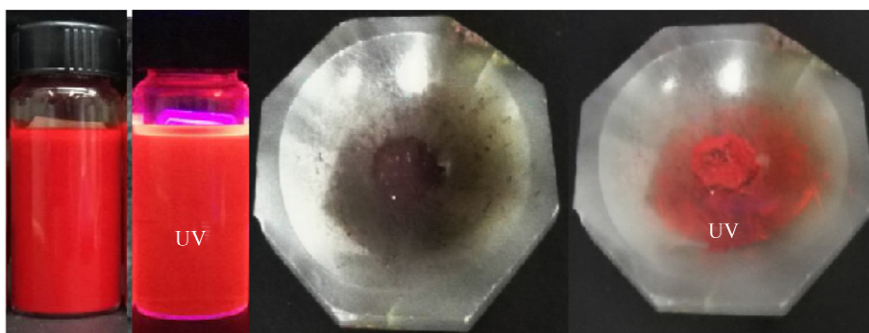
1.3 量子点及探测器的测试表征

量子点的荧光光谱及寿命检测采用波长为 375 nm 的脉冲激光(PicoQuant Fluo Time 300)激发. X 射线衍射仪(D8-Advance, Bruker, Germany)对样品进行晶相分析, 紫外可见分光光度计(JASCO V-570)测试量子点及其薄膜的吸收光谱. 采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM; SU-8020, Hitachi), 透射电子显微镜(JEM-2100 JEOLTEM)和原子力显微镜(Dimension ICON)对量子点晶粒及其量子点薄膜表面形貌进行表征. 检测光源为一系列用于照明的 LED 灯, 光学斩波器产生脉冲光, Keithley2400 电流表记录不同偏置电压下探测器的光电流响应. 采用光功率计(VEGA OPHIR PD300-UV)测量 LED 光源的功率.

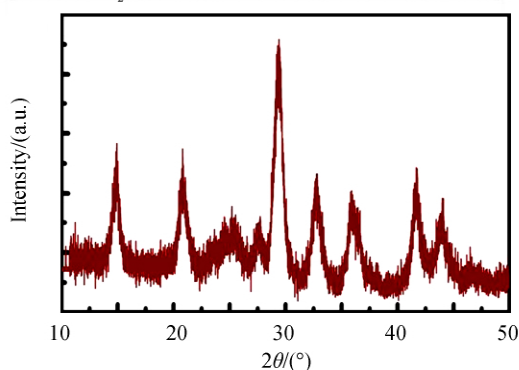
2 结果和讨论

2.1 CsPbBr₂ 量子点的表征

图 1(a)是温度为 185°C 条件下反应 5 s 后制备的在两个多月的时间仍保持稳定的 CsPbBr₂ 量子点墨汁, 由于溶液法制备的量子点表面被有机配体饱和, 容易分散在辛烷等有机溶剂中. 其相应的粉末样品在自然光照射下呈暗红色, 但无论粉体还是墨汁样品, 在紫外灯激发下都有明显的荧光发射. 图 1(b)为 CsPbBr₂ 钙钛矿量子点粉末的 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)谱, 在 14.92°, 20.70°, 25.21°, 29.51°, 32.82°, 35.82°和 41.66°衍射角附近均出现钙钛矿的(100), (110), (111), (200), (210), (211)和(220)的特征峰^[27, 28], 且与 CsPbBr₂ 晶体的 XRD 标准谱一致, 表明晶体为立方相结构. 透射电镜(Transmission Electron Microscope, TEM)对纳米颗粒的形貌及大小分布进行观测, 所得结果如图 1(c)和(d)所示. 可以看出用热注入法制备的量子点呈立方体结构, 分散性好, 大小较均匀, 约 10 nm 左右. 图 1(d)内插图量子点的高倍透射电镜图, (100)晶面间距为 0.60 nm, 充分证明所制备样品为 CsPbBr₂ 量子点.



(a) Photograph of CsPbBr₂ quantum dot inks and powder sample under natural and UV light



(b) XRD pattern of CsPbBr₂ QDs

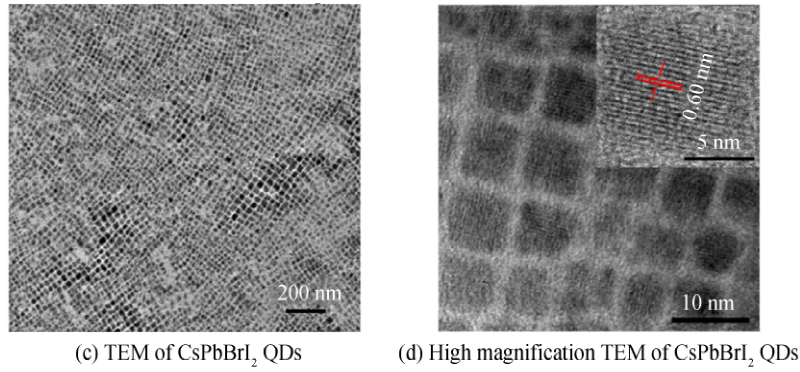


图1 185℃合成的CsPbBr₂量子点墨汁和粉末照片, X衍射图, 透射电子显微镜
Fig.1 Photograph of CsPbBr₂ quantum dot inks and powder sample, XRD pattern, TEM images

CsPbBr₂量子点的禁带宽度与其尺寸有关, 通过反应温度控制量子点的大小, 可以实现对量子点的带隙的调控. 为了分析温度对纳米晶体生长的影响, 对160℃, 170℃, 185℃下制作的样品进行比较. 荧光光谱和吸收谱对样品表征, 如图2(a)和2(b)所示, CsPbBr₂量子点在紫外和可见光区域有强烈的吸收特性, 采用375 nm脉冲激光激发时, 量子点在635 nm附近表现出强烈的荧光效应, 发光峰半高宽约为35 nm, 并且随着反应温度的升高, 吸收边和荧光峰红移, 这是由于随着反应温度的升高颗粒变大, 量子点的带隙变小. 计算可得在185℃合成所得量子点的光学带隙为1.90 eV, 与相应的PL峰在638 nm对应.

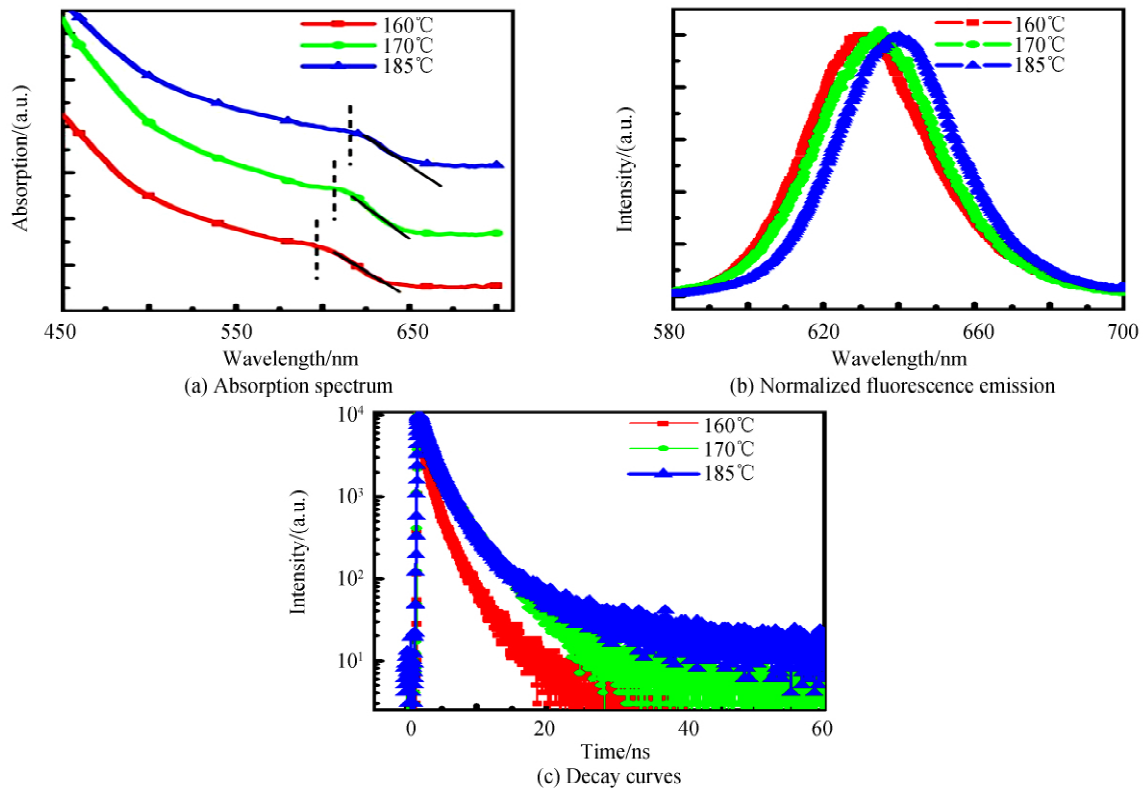


图2 160℃, 170℃和185℃温度下合成所得CsPbBr₂量子点的紫外-可见吸收光谱, 荧光光谱图和荧光寿命
Fig.2 Absorption spectrum, normalized fluorescence emission and decay curves of CsPbBr₂ QDs synthesized at 160℃, 170℃ and 185℃

图2(c)是常温下三种样品的荧光衰减曲线. 荧光强度的弛豫时间用荧光寿命 τ 来定量描述, 实际测量所得荧光寿命由辐射跃迁几率, 无辐射弛豫几率以及能量转移速率等因素共同决定. 用二阶指数函数 $I(t) = A_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + A_2 \exp(-\frac{t}{\tau_2})$ 拟合, 平均寿命用 $\tau = \sum_i f_i \cdot \tau_i$ 计算, 其中 $f_i = \frac{A_i \tau_i}{\sum A_i \tau_i}$ 为振幅权重^[29]. 630 nm

荧光辐射的衰减曲线拟合参数如表 1 所示, 结果表明: 185°C 制备量子点荧光寿命明显大于 170°C 和 160°C 所制得样品的荧光寿命. 荧光寿命反应钙钛矿量子点中的缺陷复合情况, 185°C 的钙钛矿量子点荧光寿命较大, 这是因为量子点尺寸越大, 比表面积越小, 缺陷态密度较小, 制备所得薄膜的光生载流子可以被快速地导出, 有利于探测器载流子的抽取和收集.

表 1 不同温度制备的 CsPbBr₂ 量子点荧光寿命的拟合参数

Table 1 Fluorescence lifetime fitting parameters of CsPbBr₂ quantum dots synthesized at different temperatures

Sample	τ_{ave}/ns	τ_1/ns	$f_1/\%$	τ_2/ns	$f_2/\%$
160°C	3.82	3.28	84.65	6.81	15.35
170°C	4.86	4.16	90.01	11.24	9.99
185°C	5.50	5.08	94.88	13.4	5.12

2.2 光探测器的性能研究

图 3(a) 为制备所得探测器结构, 石英为基底, CsPbBr₂ 作为光敏层, 金为电极. 当光源照在探测器上时, CsPbBr₂ 量子点薄膜中产生电子-空穴对, 在电场作用下快速分离, 并在电极上收集获得光电流. 图 3(b) 为器件的截面图, 可以看出, 旋涂制备的薄膜由量子点密堆积而成, 厚度约 300 nm. 为研究 CsPbBr₂ 的微观结构及形貌, 用扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 和原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 对量子点薄膜表面进行表征, 如图 3(c) 和 3(d), 量子点薄膜表面平整, 无裂痕, 颗粒大小均匀, 粗糙度较低, 这有利于探测器运行中电子和空穴的有效传输.

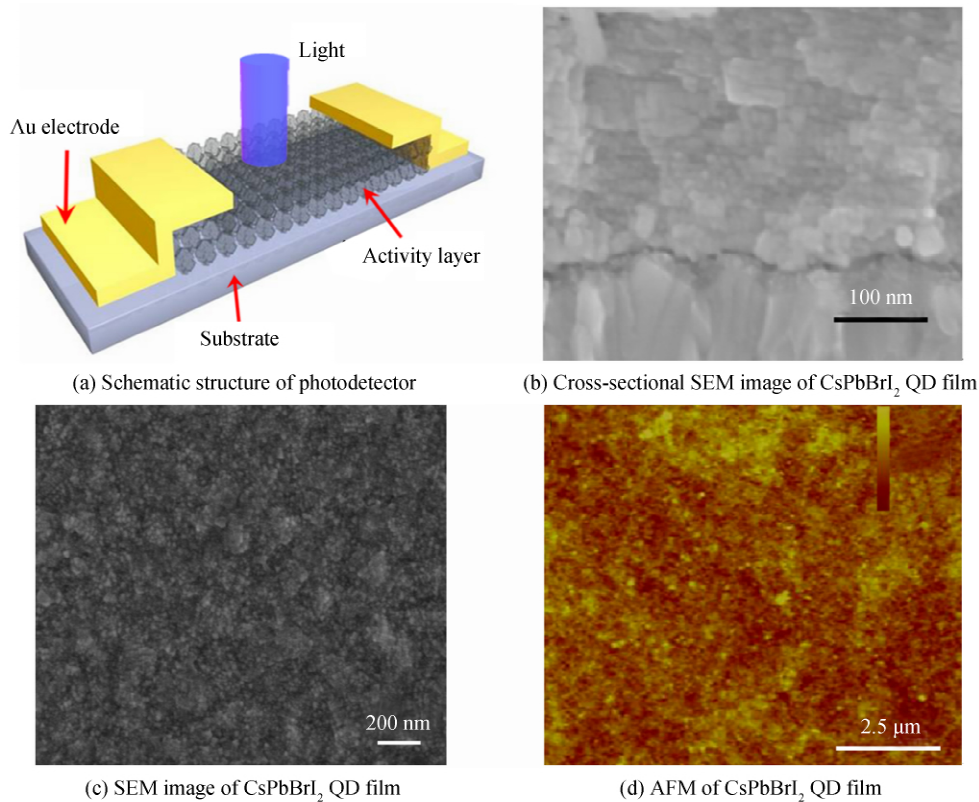


图 3 光探测器的结构, CsPbBr₂ 量子点薄膜截面和表面形貌

Fig.3 Schematic structure of photodetector, cross-sectional and surface SEM image of CsPbBr₂ QD film

为验证光探测器的性能, 对光探测器的 $I-V$ 曲线做了详细研究. 分别在暗态和采用波长为 515 nm 单色光, 光照强度为 10 mw/cm^2 的光照条件下对器件进行 $I-V$ 特性测试, 图 4(a) 为相应的对数曲线图. 与暗态电流相比, 光照条件下探测器的光电流明显增大, 并且随着偏压的增加, 光电流随之增大, 偏压为 5 V 时, 光电流达到 $1.82 \times 10^{-6} \text{ A}$. 叉指电极通道宽度对器件光电流有一定的影响, 如图 4(b) (内插图叉指电极模板照片) 所示, 随着通道宽度的减小, 电流明显增大. 较小通道宽度可以减少载流子从一个电极到另一个电极的传输时间, 从而增大光电流.

光响应光谱范围也是光探测器的重要性能指标之一. CsPbBr₂量子点的带隙 1.90 eV, 其最大光响应波长可延伸至 650 nm 附近. 据此, 对器件在 260~650 nm 紫外-可见范围内宽波段光谱响应特性详细研究. 在光照强度为 10 mW/cm², 波长分别为 375 nm, 425 nm, 515 nm, 632 nm 五种单色光照射下器件的 *I-V* 进行测试. 图 4(c) 为所得对数曲线, 结果显示探测器在这些单色光区域都有光电流产生, 表明从紫外到可见区宽光谱检测特性, 并且在蓝和绿色光照射时光电流最大. 图 4(d) 为对应的光谱响应图, 器件的光响应率从 260~425 nm 先增大, 光电流在 375~632 nm 波长范围内较高, 在 632 nm 波长范围后急剧下降至接近零, 与吸收光谱一致并与外部量子效率 (External Quantum Efficiency, EQE) 数据吻合较好^[25], 验证了钙钛矿量子点在可见光波长范围内的光吸收特性.

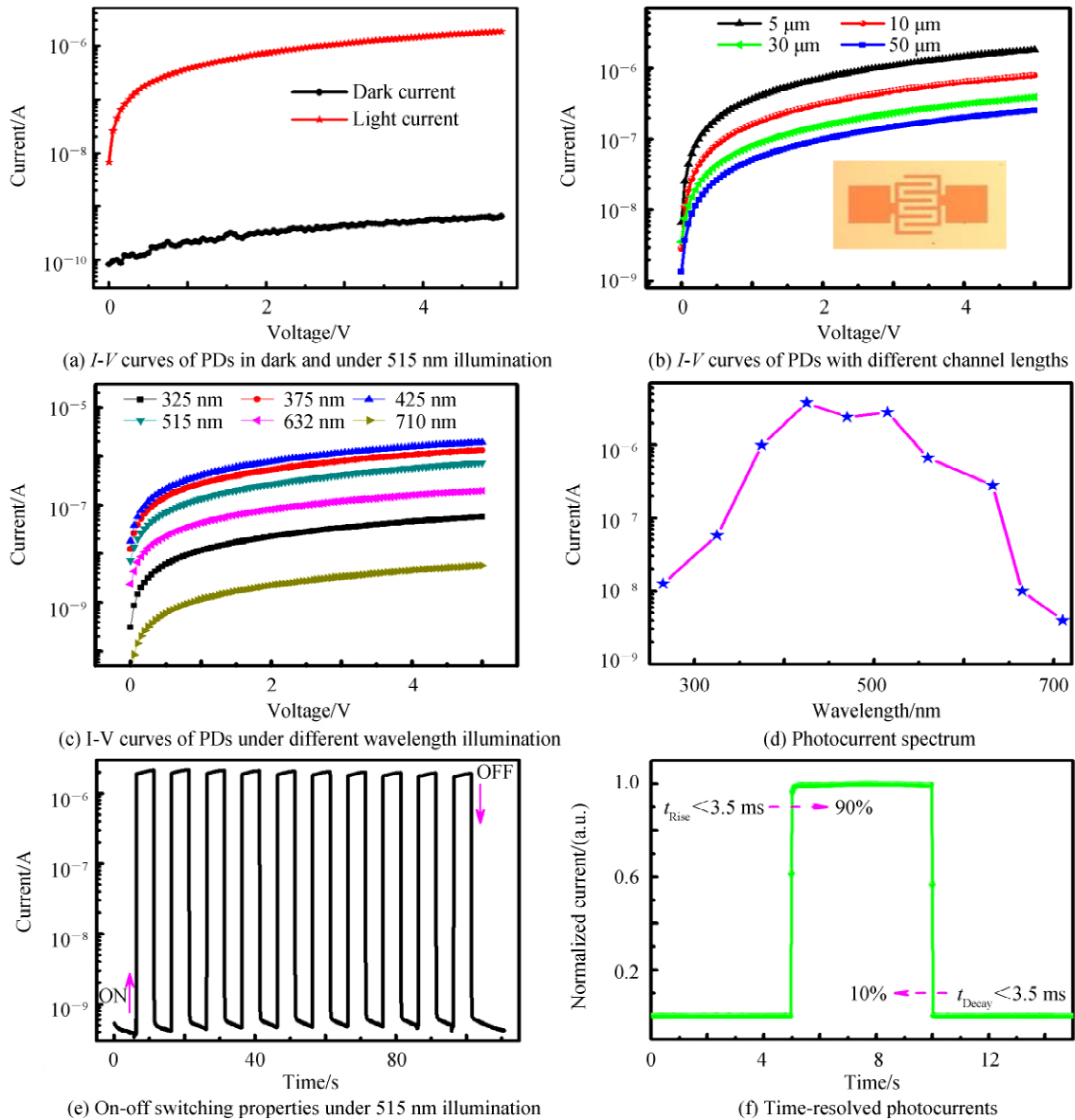


图 4 CsPbBr₂量子点薄膜探测器的光响应性能
Fig.4 Performances of PD in dark and under illumination

光探测器从接收到光信号, 到输出与辐射功率相对应的稳定电流信号, 需要经过一定的时间. 同样当光信号突然消失时, 输出电流信号也需要一段时间才能降到零. 图 4(e) 为器件在源漏电压 5 V, 激发功率为 10 mW/cm², 波长为 515 nm 周期性光照下的瞬间光响应波形, 具有规则矩形特征的光响应曲线, 探测器的开/关比高达 10⁴. 经过 10 次循环开关的试验后, 光电流波形保持稳定, 表明光电探测器的可靠性和稳定性好. 此外, 响应时间也是光电探测器性能评估的重要参数, 光探测器的响应时间和恢复时间分别为初始电流上升到峰值 90% 或下降到谷值 10% 所花费的时间, 从图 4(f) 可以看出, 快速开关时间小于 3.5 ms 的

陡升和陡降边缘, 显示出探测器超快的光响应速度. 光响应度表达式为^[4]

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{in}S} \quad (1)$$

式中, R 为光响应度, $I_{ph} = I_{Light} - I_{Dark}$, I_{Light} 为探测器光响应电流, I_{Dark} 为暗电流, P_{in} 为入射光照功率密度, S 为有效通道面积 (0.07 mm^2), 通过器件优化得到最佳光响应度为 0.26 A/W , 与已报道的钙钛矿多晶或纳米薄膜探测器相比, 稳定性和光响应度明显提高^[30-35], 钙钛矿探测器性能比较如表 2 所示.

表 2 钙钛矿探测器的性能比较

Table 2 Performance comparison of perovskite photodetectors

Structures	Photoresponsivity A/W	Rise/Decay time ms/ms	Stability	References
Au/CsPbBr ₃ /Au	0.18	1.8/1.0	>2 months	29
Au/CsPbBr ₃ (nanosheet)/Au	0.25	0.019/0.025	>10 hours	30
Au/CsPbBr ₃ :ZnO/Au	0.011 2	370/7.8	—	31
FTO/TiO ₂ -MAPbI ₃ /FTO	0.000 49	20/20	—	32
Au/MAPbI ₃ /Au	0.005	0.5/0.5	—	33
Au/MAPbI ₃ (network)/Au	0.1	0.3/0.4	2 weeks	34

为验证无机 CsPbBr₂量子点的长期稳定性, 将探测器在 25°C , 湿度在 $25\% \sim 35\%$ 条件下储存 60 天后, 515 nm 光照强度为 10 mW/cm^2 , 偏压为 5 V 条件下检测其性能, 检测结果如图 5. 由图 5(a) 可知, CsPbBr₂量子点薄膜吸收谱没有发生变化. 另外探测器的稳定性与钙钛矿活性层密切相关, 图 5(b) 为 CsPbBr₂量子点薄膜探测器经 1 000 次开关周期测试后的性能, 其光电流没有明显变化, 波动幅度小于 1% , 进一步说明 CsPbBr₂量子点具有良好的稳定性.

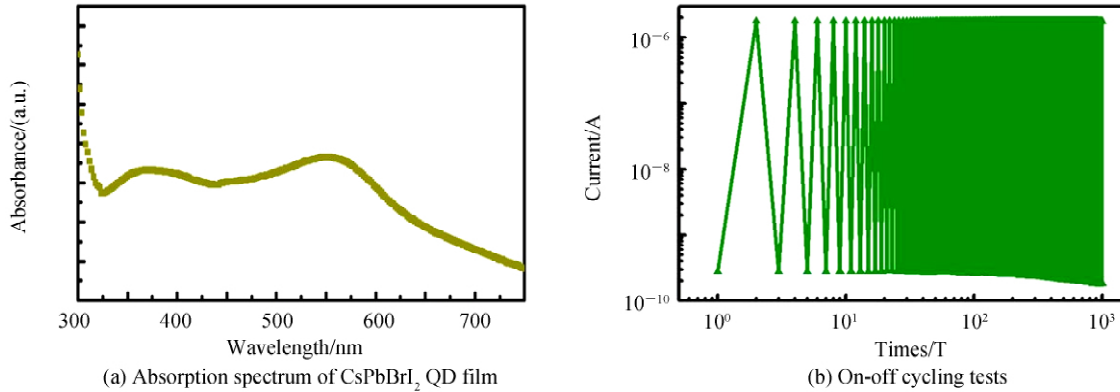


图 5 存储 60 天后 CsPbBr₂量子点薄膜吸收谱及探测器的周期循环开关性能

Fig.5 Absorption spectrum of CsPbBr₂ QD film and on-off cycling tests of PDs stored over the course of 60 days

3 结论

本文利用热注入法制备了纯无机 CsPbBr₂钙钛矿量子点墨汁, 并通过旋涂方法制备薄膜并应用到光探测器中, 对 CsPbBr₂量子点及其薄膜的光学性质和探测器的光响应特性等进行了详细研究. 实验发现, CsPbBr₂量子点在 635 nm 附近有强烈的荧光效应, 光谱发光峰较窄, 半峰宽约为 35 nm , 禁带宽度为 1.90 eV . 制备所得探测器性能稳定, 在紫外光 260 nm 到可见光 650 nm 波段内都表现出较强的光响应特性, 光响应时间可达 3.5 ms , 光响应度最高为 0.26 A/W . 该探测器具有超快响应时间, 高的光电导增益和宽谱的光响应特性, 空气稳定性好等优点, 在面向高灵敏紫外可见光电探测技术中有潜在的应用前景.

参考文献

- [1] DENG Wei, ZHANG Xiu-juan, HUANG Li-ming, *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.
- [2] JUNG Ji-hyung, YOON Min-ji, LIM Ju-Won, *et al.* Phototransistors: high-performance UV-Vis-NIR phototransistors based on single-crystalline organic semiconductor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, **27**(6): 1604528.
- [3] ZHENG Zhi, GAN Lin, ZHENG Jian-bing, *et al.* An enhanced UV-Vis-NIR and flexible photodetector based on electrospun ZnO nanowire array/PbS Quantum Dots Film Heterostructure[J]. *Advanced Science*, 2016, **4**(3): 1600316.

- [4] ZHANG Xi-sheng, WANG qian, JIN Zhi-wen, *et al.* Stable ultra-fast broad-bandwidth photodetectors based on α -CsPbI₃ perovskite and NaYF₄: Yb, Er quantum dots[J]. *Nanoscale*, 2017, **9**(19): 6278-6285.
- [5] CHEN Gui, LIANG Bo, LIU Xi, *et al.* High-performance hybrid phenyl-C61-butyrac acid methyl ester/Cd₃(P)₂ Nanowire ultraviolet-visible-near infrared photodetectors[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(1): 787-796.
- [6] LIANG Zhi-min, ZENG Ping-yang, LIU Peng-yi, *et al.* Interface engineering to boost photoresponse performance of self-powered, broad-bandwidth PEDOT:PSS/Si heterojunction photodetector[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(29): 19158-19167.
- [7] JIANG Qi, ZHANG Liu-qi, WANG Hao-lin, *et al.* Enhanced electron extraction using SnO₂ for high-efficiency planar-structure HC(NH₂)₂PbI₃-based perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2016, **1**: 16177-16183.
- [8] LIU Yu-cheng, YANG Zhou, CUI Dong, *et al.* Two-Inch-Sized perovskite CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) crystals: growth and characterization[J]. *Advanced Materials*, 2015, **27**(35): 5176-5183.
- [9] WANG Yun-xiang, ZHANG Ji-hua, WU Yan-hua, *et al.* Perovskite solar cells based on graphene oxide hole transport layer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, **48**(3): 0316001.
王云祥, 张继华, 吴艳花, 等. 基于氧化石墨烯空穴传输层的钙钛矿太阳能电池[J]. 光子学报, 2019, **48**(3): 0316001.
- [10] BELLA F, GRIFFINI G, CORREA-BAENA J P, *et al.*, Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers[J]. *Science*, 2016, **354**(6309): 203-206
- [11] LI Xiao-dong, ZHANG Wen-xiao, WANG Ying-Chiao, *et al.* In-situ cross-linking strategy for efficient and operationally stable methylammonium lead iodide solar cells[J]. *Nature Communications*, 2018, **9**: 3806-3815.
- [12] NIE Wan-yi, BLANCON J-C, NEUKICH A J, *et al.* Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells[J]. *Nature Communications*, 2016, **7**: 11574-11583.
- [13] DONG Yu-hui, GU Yu, ZOU You-sheng, *et al.* Improving all-inorganic perovskite photodetectors by preferred orientation and plasmonic effect[J]. *Small*, 2016, **12**(40): 5622-5632.
- [14] SONG J, XU L, LI J, *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.
- [15] LUO Bin-bin, NAGHADEH S B, ALLEN A L, *et al.* Peptide-passivated lead halide perovskite nanocrystals based on synergistic effect between amino and carboxylic functional groups[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, **27**(6): 1604018.
- [16] NEDELCO G, PROTESESCU L, YAKUNIN S, *et al.* Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) [J]. *Nano Letters*, 2015, **15**(8): 5635-5640.
- [17] CHEN Chien-yu, LIN Hung-yu, CHANG Kai-ming, *et al.* Solar Cells: All-vacuum-deposited stoichiometrically balanced inorganic cesium lead halide perovskite solar cells with stabilized efficiency exceeding 11% [J]. *Advanced Materials*, 2017, **29**(12): 1605290.
- [18] RAMASAMY P, LIM D H, KIM B, *et al.* Stabilizing the cubic perovskite phase of CsPbI₃ nanocrystals by using an alkyl phosphinic acid[J]. *Chemical Communications*, 2016, **53**(1): 2067-2070.
- [19] YAKUNIN S, PROTESESCU L, KRIEG F, *et al.* Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystal of caesium lead halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2015, **6**: 8056-8065.
- [20] ZHANG Hai-hua, WANG Xu, LIAO Qing, *et al.* Embedding perovskite nanocrystals into a polymer matrix for tunable luminescence probes in cell imaging[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**(7): 1604382.
- [21] WEI Yi, CHEN Ye-qing, CHENG Zi-yong, *et al.* How to enhance the stability of lead halide perovskite quantum dots? [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2018, **48**: 771-789.
韦祎, 陈叶青, 程子泳, 等. 如何提升铅卤钙钛矿量子点的稳定性[J]. 中国科学: 化学, 2018, **48**: 771-789.
- [22] YU Bin-hai, YAN Cai-man, RAO Long-shi, *et al.* Study on fabrication technology and properties of high quality perovskite quantum dots film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(2): 231001.
余彬海, 颜才满, 饶龙石, 等. 高质量钙钛矿量子点薄膜制备及性能研究[J]. 光子学报, 2018, **47**(2): 231001.
- [23] LIAO Jin-feng, LI Wen-guang, RAO Hua-shang, *et al.* Dimension engineering on cesium lead iodide for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(5): 2066-2072.
- [24] EPERON G E, PATEMO G M, SUTTON R J, *et al.* Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(10): 19688-19695.
- [25] BIAN Hui, BAI Dong-liang, JIN Zhi-wen, *et al.* Graded bandgap CsPbI₂Br-perovskite solar cells with a stabilized efficiency of 14.4% [J]. *Joule*, 2018, **2**(8): 1500-1510.
- [26] LIU C, LI W, ZHANG C, *et al.* All-inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cells with high efficiency exceeding 13% [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**(11): 3825-3828.
- [27] ZHANG Jing-ru, BAI Dong-liang, JIN Zhi-wen, *et al.* 3D-2D-0D interface profiling for record efficiency all-inorganic CsPbBrI₂ perovskite solar cells with superior stability[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(15): 1703246.
- [28] ZHANG X, ZHOU Y, LI Y, *et al.* Efficient and carbon-based hole transport layer-free CsPbI₂Br planar perovskite solar cells using PMMA modification[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(13): 3852-3861.

- [29] ZHANG Xi-sheng, YAN Chun-yu, ZHENG Hai-rong. Spectroscopic study of the upconversion effect of Tm³⁺ ions[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(8): 1515-1518.
张喜生, 晏春愉, 郑海荣. Tm³⁺上转换荧光光谱的影响因素. *光子学报*, 2010, **39**(8): 1515-1518.
- [30] LI Xiao-ming, YU De-jian, CAO Fei, *et al.* Healing all-inorganic perovskite films via recyclable dissolution-recrystallization for compact and smooth carrier channels of optoelectronic devices with high stability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**(32): 5903-5912.
- [31] SONG Ji-zhong, XU Lei-meng, LI Jian-hai, *et al.* Monolayer and few-layer all-inorganic perovskites as a new family of two-dimensional semiconductors for printable optoelectronic Devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, **28**(24): 4861-4869.
- [32] LI Cun-long, HAN Ceng, ZHANG Yu-bo, *et al.* Enhanced photoresponse of self-powered perovskite photodetector based on ZnO nanoparticles decorated CsPbBr₃ films[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2017, **172**: 341-346.
- [33] XIA Hua-rong, LI Jia, SUN Wen-tao, *et al.* Organohalide lead perovskite based photodetectors with much enhanced performance[J]. *Chemical Communication*, 2014, **50**(89): 13695-13697.
- [34] HORVATH E, SPINA M, SZEKRENYES Z, *et al.* Nanowires of methylammonium lead iodide (CH₃NH₃PbI₃) prepared by low temperature solution-mediated crystallization[J]. *Nano Letters*, 2014, **14**(12): 6761-6766.
- [35] DENG Hui, YANG Xiao-kun, DONG Dong-dong, *et al.* Flexible and semitransparent organolead triiodide perovskite network photodetector arrays with high stability[J]. *Nano Letters*, 2015, **15**(12): 7963-7969.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China(Nos. 2157230, U180110), Science and Technology Innovation Project of Shanxi Province(No. 2019L0850), Science and Technology Research Fund of Shanxi Province (No. 201701D211004), Research Project of Yuncheng University(Nos. CY-2018014, YQ-2019002)