

全无机钙钛矿纳米晶薄膜光电探测器

杨 智,汪敏强*,张 妙,窦金娟

(西安交通大学 电信学院 电子材料研究所 教育部重点实验室 国际电介质中心
陕西省先进储能电子材料与器件工程研究中心,陕西 西安 710049)

摘 要: 为改善有机-无机铅卤钙钛矿的空气稳定性,采用高温热注入法合成了两种不同尺寸的全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米晶。由于晶粒尺寸对纳米晶薄膜电学性能具有决定性的作用,研究了 CsPbBr₃ 纳米晶尺寸对薄膜光电导探测器光电响应性能的影响。结果表明:纳米片薄膜的光电流是纳米立方块薄膜的 100 倍,归结于二维 CsPbBr₃ 纳米片薄膜更少的晶界导致了更长的载流子扩散长度。对性能更加优异的纳米片薄膜光电探测器进行了全面的性能评价,低的噪声等效功率和高的归一化探测率表明其具有优异的弱光探测能力。

关键词: 全无机钙钛矿; 纳米晶; 尺寸效应; 光电导探测器; 噪声分析

中图分类号: TN36 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.0920007

All-inorganic perovskite nanocrystal film photodetector

Yang Zhi, Wang Minqiang*, Zhang Miao, Dou Jinjuan

(Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of Education Ministry, International Center for Dielectric Research,
Shaanxi Engineering Research Center of Advanced Energy Materials and Devices, School of Electronic and Information
Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In order to improve the air-stability of organic-inorganic lead halide perovskite, two kinds of all-inorganic perovskite CsPbBr₃ nanocrystals with different sizes were synthesized by high temperature hot-injection method. Because the nanocrystal size plays a key role in determining electrical performance of nanocrystal film, the effect of CsPbBr₃ nanocrystal size on the photoelectric response of thin film photoconductive photodetector was studied. The results show that the photocurrent of nanosheet film is 100 times higher than that of nanocube film, resulting from the large carrier diffusion length of 2D CsPbBr₃ nanosheet film with less boundary. Finally, an overall performance evaluation on nanosheet film photodetector with higher photoreponse was conducted, and low noise equivalent power and high specific detectivity demonstrate its good weak light detection capability.

Key words: all-inorganic perovskite; nanocrystal; size effect; photoconductive photodetector; noise analysis

收稿日期:2018-04-05; 修订日期:2018-05-03

基金项目:国家自然科学基金(61604122, 51572216);中国博士后科学基金(2017M613139);高等学校学科创新引智计划 111 项目(B14040)

作者简介:杨智(1988-),男,讲师,博士,主要从事半导体纳米材料光电探测器方面的研究。Email:yangzhi029@xjtu.edu.cn

通讯作者:汪敏强(1960-),男,教授,博士,主要从事半导体纳米材料和器件方面的研究。Email:mqwang@xjtu.edu.cn

0 引言

近年来,随着有机-无机铅卤钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 太阳能电池的快速发展,其光电转换效率从 2009 年的 3.8% 飞速发展到 2017 年的 22.1%, 归结于钙钛矿材料具有强的吸光能力、高的载流子迁移率和长的扩散长度,表明了该材料具有优异的光电性能^[1-3]。可是 CH_3NH_3^+ 是易挥发和吸水性高的,使得其在空气中不稳定,限制了其在光电器件中的应用。2015 年,研究人员发现用 Cs^+ 替代 CH_3NH_3^+ 可以很好地解决钙钛矿纳米晶在空气中的稳定性,同时依然保留能够覆盖全可见光谱的高量子产率^[4]。 CsPbBr_3 量子点是目前研究最多的全无机钙钛矿量子点,其具有超过 80% 的荧光量子产率,发射峰的半高宽很窄,通过调节尺寸可以实现荧光发射峰从 430~532 nm 的调节。另外, CsPbBr_3 具有丰富的形貌,包括纳米点、纳米立方块、纳米线和纳米片,通过调控反应条件可以容易地实现形貌控制^[5-7]。2015 年, Bekenstein 等人率先报道了二维 CsPbBr_3 纳米片的量子尺寸效应^[8]; 2016 年, Shamsi 等人通过配体比例调控可以精确调控二维 CsPbBr_3 纳米片的厚度^[9]。 CsPbBr_3 量子点的波尔激子直径只有 7 nm, 当量子点的任何一个维度小于波尔激子直径才能表现出明显的量子尺寸效应,表现为吸收峰位和荧光发射波长向短波长方向移动。相比于小尺寸的零维量子点,二维纳米片具有长的平面内载流子扩散长度和更强的光吸收等优点,因此探索 CsPbBr_3 纳米晶形貌和尺寸对光电探测器光电性能的影响具有重要的研究价值。

目前报道合成 CsPbBr_3 纳米晶的方法分为高温热注入法和常温法^[8,10]。相比于常温制备,高温热注入法能够通过调控反应前驱物、不同配体的比例、反应温度和时间获得不同尺寸的多种形貌。 CsPbBr_3 具有三种晶体结构:正交相、四方相和立方相。根据相结构的热力学稳定特性,其在室温下是正交相,在 88 °C 转化为四方相,在 130 °C 转化为立方相,因此高温合成有助于获得立方相的 CsPbBr_3 量子点^[11]。2016 年, Luther 课题组报道了表面被一定的配体包覆的小尺寸纳米晶能够在室温保留高温获得的立方相,制备的 CsPbI_3 量子点薄膜太阳能电池具有 10.77% 的光电转换效率,是目前全无机钙钛矿太阳能电池的最

高值,并且在空气中维持了长达两个月的性能,而作为对比的 CsPbI_3 薄膜在空气中快速地由黑色立方相转变为黄色的正交相,充分证明了量子点具有抑制相变的功能^[12]。另外,基于光电导原理的 CsPbBr_3 纳米晶光电探测器被大量报道。Lv 等人报道的 $\text{Au/CsPbBr}_3/\text{Au}$ 光电导探测器具有超过 100 的“开/关”比以及 17.8 ms 的响应时间,可是响应度只有 10^{-9} A/W^[13]。Song 等人报道的 $\text{ITO/CsPbBr}_3/\text{ITO}$ 光电导探测器具有 10 000 的“开/关”比,响应时间达到了极短的 0.019 ms,响应度是 0.25 A/W^[14]。文中针对纳米晶薄膜晶粒尺寸对电学性能具有决定性作用,研究了 CsPbBr_3 纳米晶尺寸对薄膜光电导探测器光电响应性能的影响,并对性能优异的 CsPbBr_3 纳米片薄膜光电探测器进行了全面的性能评价。

1 实验

1.1 合成 CsPbBr_3 纳米片

将 0.045 g Cs_2CO_3 加入到 5 ml 油酸中在 120 °C 下搅拌 30 min 至完全溶解获得油酸铯前驱体;将 10 ml 十八烯, 0.039 g PbBr_2 , 0.25 ml 油酸, 0.25 ml 油胺, 0.4 ml 辛酸和 0.4 ml 辛胺依次加入到三颈瓶中,在 100 °C 下搅拌 30 min 至完全溶解,继续升温到 150 °C;然后将 1 ml 油酸铯前驱体溶液快速注入到上述溶液中反应 5 min,最后转移到冰水浴中冷却。将合成的纳米片溶液加入正己烷溶剂,离心清洗 3 次,最后分散于正己烷中。

1.2 合成 CsPbBr_3 纳米立方块

将 0.097 g Cs_2CO_3 加入到 0.5 ml 油酸和 3.7 ml 十八烯中,在 120 °C 下搅拌 30 min 至完全溶解获得油酸铯前驱体;将 0.275 g PbBr_2 , 2 ml 油酸, 2 ml 油胺和 20 ml 十八烯依次加入三颈瓶中,在 100 °C 下搅拌 30 min 至完全溶解,继续升温到 170 °C;然后取 2 ml 油酸铯前驱体快速注入到上述溶液中,立即转移到冰水浴中冷却。将合成的纳米立方块溶液加入正己烷溶剂和乙酸乙酯反溶剂,离心清洗 3 次,最后分散于正己烷中。

1.3 制备光电探测器

将合适浓度的 CsPbBr_3 纳米片和纳米立方块分散液滴加到金叉指电极(具有 12 对叉指,间距为 25 μm)上,在 1 000 转/min 的速度旋涂获得纳米晶薄膜,然后将纳米晶薄膜放置于 90 °C 热台进行 30 min

的热处理。最后将获得的 CsPbBr₃ 纳米晶薄膜芯片焊接到 TO-5 管壳中进行封装。

2 结果与讨论

2.1 CsPbBr₃ 纳米晶的形貌和光学特性

通过调控热注入法的合成条件可以获得不同尺寸的 CsPbBr₃ 纳米晶。根据 Shamsi 等人的研究结果,相比于长链的油酸和油胺,短链的辛酸和辛胺能够与 CsPbBr₃ 离子具有更强的结合力^[9]。短链配体的加入能够抑制 CsPbBr₃ 纳米晶的纵向生长但能促进其横向生长,再加上较低的反应温度和较长的反应时间,就可以获得大横向尺寸且小厚度的二维 CsPbBr₃ 纳米片。从图 1(a)可以看出 CsPbBr₃ 纳米片横向尺寸是 200 nm,厚度在 20 nm 左右。当未加入短链配体并且反应温度很高时,纳米晶的生长速度很快,从而生成了 CsPbBr₃ 纳米立方块。从图 1(c)可以看出 CsPbBr₃ 纳米立方块的尺寸是 20 nm,与合成纳米片的厚度相当。从图 1(b)和(d)高分辨 TEM 图看出纳米片和纳

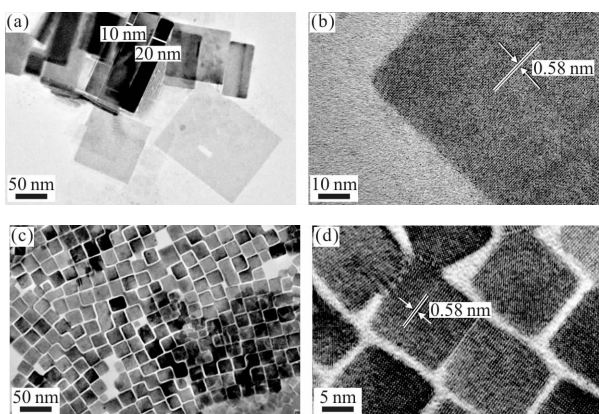


图 1 CsPbBr₃(a),(b)纳米片和(c),(d)纳米立方块的 TEM 和高分辨 TEM 图

Fig.1 TEM and HRTEM images of CsPbBr₃ (a), (b) nanosheets and (c), (d) nanocubes

米立方块的晶面间距都是 0.58 nm,但不能直接判断其晶体结构。从图 2 的 XRD 图可以确定两种 CsPbBr₃ 纳米晶具有不同的晶体结构,大尺寸的 CsPbBr₃ 纳米片在 30°左右存在峰的分裂,对应于正交相,同时特别明显的[101]和[202]表明了其二维生长的各向异性。相比而言,小尺寸的 CsPbBr₃ 纳米立方块是立方相,且与块体衍射峰的相对强度相一致,表明了其不具有各向异性。该结论与 Swarnkar 等人的研究结果

一致,大尺寸的 CsPbBr₃ 纳米片在室温下具有稳定的正交相,Wang 等人用化学气相法制备的微米盘也具有正交相^[15]。而小尺寸的 CsPbBr₃ 纳米立方块具有更多的表面,表面配体的存在抑制了相结构的热力学特性,使得小尺寸纳米立方块在室温下仍然能够保持立方相^[12]。基于 XRD 确定的晶体结构,可以判定高分辨 TEM 中纳米片具有正交相的[101]晶面,而纳米立方块具有立方相的[100]晶面。

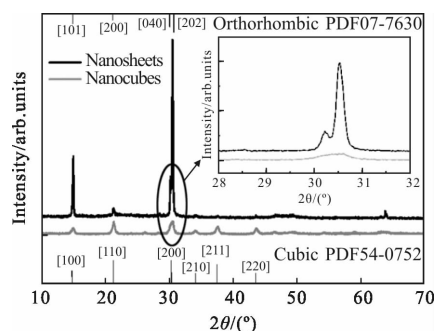


图 2 CsPbBr₃ 纳米片和纳米立方块薄膜的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of CsPbBr₃ nanosheet and nanocube films

基于 CsPbBr₃ 纳米片和纳米立方块的吸收和荧光光谱,可以获得尺寸相关的特征。从图 3(a)看出,纳米立方块具有更加明显的激子吸收峰,并且吸收峰位小于纳米片,从荧光光谱看出纳米立方块的发射波长 515 nm 小于纳米片的发射波长 525 nm,虽然纳米片的厚度与纳米立方块的尺寸相近,但是其大的横向尺寸弱化了激子吸收峰并伴随着吸收峰的红移。另外两者具有窄的荧光发射峰,表明了其优异的发光特性,来源于 CsPbBr₃ 纳米晶不存在深能级缺陷,没有很多的非辐射复合中心。

进一步通过瞬态荧光光谱可以获得激子寿命,从图 3(b)看出纳米片薄膜具有更长的激子寿命,归结于其二维限域效应。对于纳米晶薄膜,激子寿命与去激发途径(纳米晶之间的电荷隧穿或共振能量转移,电荷转移到表面配体或陷阱)有关,而共振能量转移的时间要大于电荷隧穿的时间^[16],因此纳米片薄膜长的激子寿命表明其具有更高比例的共振能量转移。对于探测器和太阳能电池,纳米晶之间需要通过电荷隧穿方式进行激子分离以获得光电流,而对于发光二极管(LED)需要高比例的共振能量转移以增加辐射复合^[15]。因此从激子分离的角度考虑,纳米片薄膜长的激子寿命对于光电探测器的性能是不利

的,似乎与获得的大光电流是矛盾的。最终的光电流在微观上决定于激子的分离与载流子的运输两个过程,大尺寸的纳米片虽然具有略低的激子的分离,少的晶界数量却有利于载流子的运输;小尺寸的立方块虽然有利于激子分离,但是过多的晶界导致了低的载流子扩散长度,因此最终的光电流是两个因素竞争的结果。

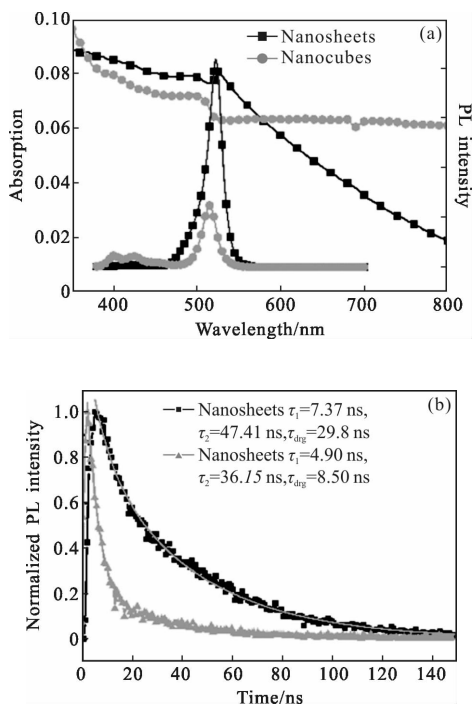


图 3 CsPbBr₃ 纳米片和纳米立方块薄膜的(a)吸收和荧光光谱图, (b)瞬态荧光光谱图

Fig.3 (a) Absorption and photoluminescence spectra, (b) transient photoluminescence spectra of CsPbBr₃ nanosheet and nanocube films

2.2 CsPbBr₃ 纳米晶薄膜光电探测器的光电响应

封装后的 CsPbBr₃ 纳米晶薄膜光电探测器的实物图如图 4(a)所示,封装后的器件具有更好的空气稳定性,便于各项光电性能的测试。通过对比图 4(c)和(d),不难看出纳米片的横向尺寸很大,且纳米片薄膜存在较多的孔隙,表面粗糙度大;而纳米立方块由于尺寸很小不能清晰地分辨,且纳米立方块薄膜具有更加致密的包覆。因此,纳米晶具有的不同尺寸是造成薄膜微观差异性的根源,而且对于图 4(b)中 25 μm 间距的横向电极而言,纳米片薄膜具有更少的晶界降低了载流子在界面处的传输阻碍。

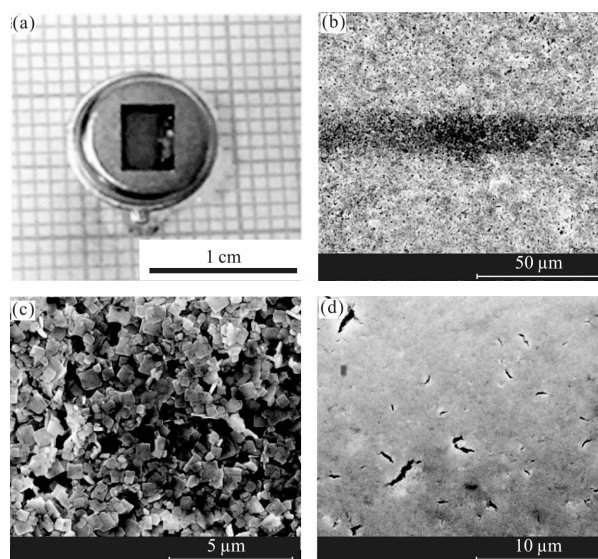
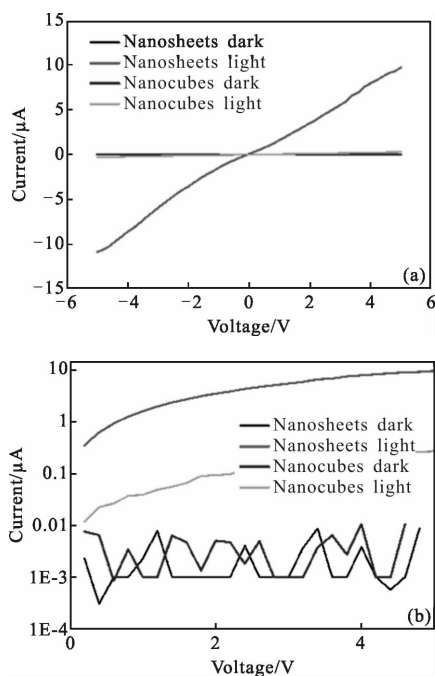


图 4 (a) CsPbBr₃ 纳米晶薄膜光电探测器的实物图,薄膜的 SEM 图 (b)、(c)纳米片、(d)纳米立方块

Fig.4 (a) Photograph of CsPbBr₃ nanocrystal film photodetector, SEM images of (b), (c) nanosheet and (d) nanocube films

通过 Keithley2400 数字源表可以测试光电探测器的 $I-V$ 曲线,在 LED 照射下的 $I-V$ 曲线如图 5(a)所示,对称线性的 $I-V$ 曲线表明了良好的欧姆接触。图 5(b)中正向偏压下的对数坐标 $I-V$ 曲线显示出 CsPbBr₃ 纳米片和纳米立方块薄膜都具有很小的纳安级别的暗电流,在光照下纳米片薄膜的光电流是纳米立方块薄膜的 100 倍,归结于二维 CsPbBr₃ 纳米



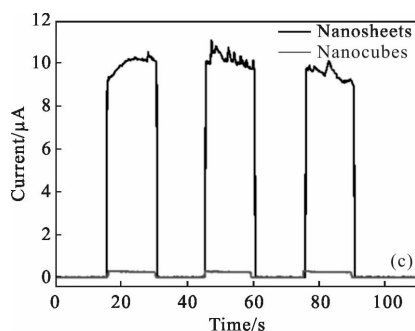


图 5 CsPbBr₃ 纳米片和纳米立方块薄膜光电探测器的(a) $I-V$ 曲线,(b) 正向偏压下半对数坐标 $I-V$ 曲线和(c) 5 V 偏压下的时间响应曲线,测试条件是波长为 525 nm 和强度为 $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 LED 光源

Fig.5 (a) $I-V$ curves, (b) current versus applied positive voltage curves in semilogarithmic scale and (c) time-dependent photoresponse curves under 5 V bias voltage and nanocube films photodetector. Photodetectors were illuminated using a 525 nm LED irradiation with the intensity of $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

片薄膜更少的晶界导致了更长的载流子扩散长度,表明了纳米晶尺寸对探测器光电性能具有决定性的作用。从图 5(c)的时间响应曲线看出两种 CsPbBr₃ 纳米晶薄膜光电探测器都具有小于 0.1 s 的响应和恢复时间,表明了钙钛矿薄膜光电导探测器具有快的光电响应速度。

接下来对性能更加优异的 CsPbBr₃ 纳米片薄膜光电探测器进行了全面的性能评价。评价光电探测器性能的一个重要指标是低噪声,图 6 显示了不同施加电压下 CsPbBr₃ 纳米片薄膜光电探测器的电压功率谱密度曲线,只有当施加电压增加到 10.2 V,才

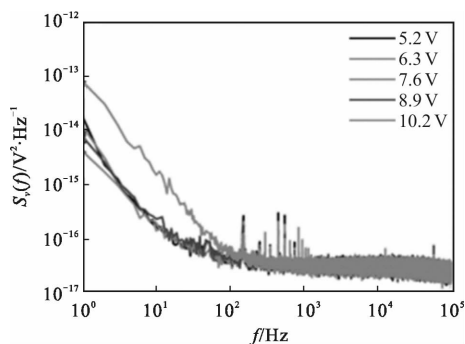


图 6 不同施加电压下 CsPbBr₃ 纳米片薄膜光电探测器的电压功率谱密度曲线

Fig.6 Voltage power spectral density curves of CsPbBr₃ nanosheet film photodetector under various applied voltages

观察到低频段的噪声电压功率增加了一个数量级,来源于超过额定电压后暗电流极大地增加,从而可以表明 CsPbBr₃ 纳米片薄膜光电探测器的最大施加电压约在 9 V。进一步对电压功率谱密度曲线积分可以计算出噪声电流是 $6.3 \times 10^{-13} \text{ A}$,而带宽等效于转折频率为 864 Hz,探测器的有效面积是 $0.3 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm}$ 。通过公式(1)可以计算在 $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ LED 的照射下,纳米片薄膜和纳米立方块薄膜探测器的响应度 R 分别是 $56 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 和 $1 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$ 。进一步可以通过公式(2)和(3)获得噪声等效功率 NEP 是 $1.1 \times 10^{-11} \text{ W}$ 和归一化探测率 D^* 是 $8 \times 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$,表明了 CsPbBr₃ 纳米片薄膜光电探测器具有优异的弱光探测能力。

$$R = \frac{I_{\text{photo}} - I_{\text{dark}}}{P} \quad (1)$$

$$\text{NEP} = \frac{i_n^2}{R} \quad (2)$$

$$D^* = \frac{\sqrt{AB}}{\text{NEP}} \quad (3)$$

式中: R 为响应度; I_{photo} 和 I_{dark} 分别为光电流和暗电流; P 为入射光功率;NEP 为噪声等效功率; i_n 为总的噪声电流; D^* 为归一化探测率; A 为有效面积; B 为带宽^[17-18]。

3 结论

采用高温热注入法通过控制反应条件合成了两种不同尺寸的 CsPbBr₃ 纳米晶:横向尺寸是 200 nm,厚度是 20 nm 的纳米片和边长是 20 nm 的纳米立方块,荧光光谱表明两者具有窄的荧光发射峰,其优异的发光特性来源于 CsPbBr₃ 纳米晶不存在深能级缺陷,没有很多的非辐射复合中心。通过 TO-5 管壳封装的 CsPbBr₃ 纳米晶薄膜光电探测器具有更好的空气稳定性,便于各项光电性能的测试。光电响应测试表明两种尺寸的 CsPbBr₃ 纳米晶薄膜都具有纳安级别的暗电流,在光照下纳米片薄膜的光电流是纳米立方块薄膜的 100 倍,来源于二维 CsPbBr₃ 纳米片薄膜更少的晶界导致了更长的载流子扩散长度。CsPbBr₃ 纳米片薄膜光电探测器的噪声电流是 $6.3 \times 10^{-13} \text{ A}$,响应度是 $56 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$,噪声等效功率是 $1.1 \times 10^{-11} \text{ W}$,归一化探测率是 $8 \times 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$,表明了钙钛矿纳米片薄膜光电导探测器具有优异的弱光探测能力。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050–6051.
- [3] Bi D, Yi C, Luo J, et al. Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21% [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(1): 16142–16146.
- [4] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X=Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3692–3696.
- [5] Imran M, Di Stasio F, Dang Z, et al. Colloidal synthesis of strongly fluorescent CsPbBr₃ nanowires with width tunable down to the quantum confinement regime [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(18): 6450–6454.
- [6] Liang Z, Zhao S, Xu Z, et al. Shape-controlled synthesis of all-inorganic CsPbBr₃ perovskite nanocrystals with bright blue emission [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(42): 28824–28830.
- [7] Akkerman Q A, Motti S G, Kandada A R S, et al. Solution synthesis approach to colloidal cesium lead halide perovskite nanoplatelets with monolayer-level thickness control [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(3): 1010–1016.
- [8] 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.
- [9] Shamsi J, Dang Z, Bianchini P, et al. Colloidal synthesis of quantum confined single crystal CsPbBr₃ nanosheets with lateral size control up to the micrometer range [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(23): 7240–7243.
- [10] Li X, Wu Y, Zhang S, et al. CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(15): 2435–2445.
- [11] Sutton R J, Eperon G E, Miranda L, et al. Bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(8): 1502458–1502463.
- [12] Swarnkar A, Marshall A R, Sanhira E M, et al. Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics [J]. *Science*, 2016, 354(6308): 92–95.
- [13] Lv L, Xu Y, Fang H, et al. Generalized colloidal synthesis of high-quality, two-dimensional cesium lead halide perovskite nanosheets and their applications in photodetectors [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(28): 13589–13596.
- [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] Wang Y, Guan X, Li D, et al. Chemical vapor deposition growth of single-crystalline cesium lead halide microplatelets and heterostructures for optoelectronic applications [J]. *Nano Research*, 2017, 10(4): 1223–1233.
- [16] Choi J J, Luria J, Hyun B R, et al. Photogenerated exciton dissociation in highly coupled lead salt nanocrystal assemblies [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(5): 1805–1811.
- [17] Wei H, Fang Y, Yuan Y, et al. Trap engineering of CdTe nanoparticle for high gain, fast response, and low noise P3HT:CdTe nanocomposite photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2016, 27(34): 4975–4981.
- [18] Yang Z, Wang M, Zhang K, et al. Photoresponse performance evaluation of ZnO UV photodetector based on noise analysis [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2017, 17: 4447–4453.