# PbS 量子点同质 P-N 结光电探测器

许云飞<sup>1</sup>, 刘子宁<sup>2</sup>, 王 鹏<sup>3</sup>

(1. 北京空间机电研究所先进光学遥感技术北京市重点实验室,北京100094;

2. 北京工业大学 材料与制造学部 新型功能材料教育部重点实验室,北京 100124;

3. 北京工业大学 信息学部 光电子技术教育部重点实验室,北京 100124)

摘 要: PbS 胶体量子点因其带隙可调、可溶液加工、吸收系数高等优异特性而广泛应用于光电探测器领域。然而基于光电二极管结构的 PbS 量子点光电探测器通常会使用不同的材料来制备 N 型层, 从而增加了器件设计和工艺的复杂性, 不利于这类光电探测器未来在面阵成像芯片中的应用。为简化制备工艺, 提出了一种 PbS 量子点同质 P-N 结光电探测器, 仅通过一种工艺过程实现了器件 P 型层和 N 型层的制备。经测试, 探测器对不同入射光强度的探测表现出了良好的线性响应; 在 0.5 V 反向偏 压作用下, 器件在 700 nm 处的响应度为 0.11 A/W, 比探测率为 3.41×10<sup>11</sup> Jones, 展现出了其对弱光探测的优异能力。结果表明文中提出的 PbS 量子点同质 PN 结光电探测器有助于推动其在面阵成像领 域中的发展。

关键词: PbS 胶体量子点; 同质 P-N 结; 光电探测器; 表面钝化 中图分类号: TN362 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20220053

# PbS quantum dot P-N homojunction photodetector

Xu Yunfei<sup>1</sup>, Liu Zining<sup>2</sup>, Wang Peng<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory for Advanced Optical Remote Sensing Technology of

Beijing, Beijing Institute of Space Mechanics & Electricity, Beijing 100094, China;

2. Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education of China, Department of Materials and Manufacturing,

Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

3. Key Laboratory of Optoelectronic Technology, Ministry of Education of China, Department of Information Science,

Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** PbS colloidal quantum dots are widely used in the field of photodetectors due to the excellent characteristics including adjustable band gap, solution processable and high absorption coefficient, etc. However, PbS quantum dot photodetectors based on photodiode structure tend to use different materials for the processing of the N-type layer, and thus leading to a much more complexed device design method and fabrication process, which hinders the application of such photodetectors in planar array imaging chips in the future. To simplify the fabrication process, a PbS quantum dot P-N homojunction photodetector is proposed here, in which the P-type and N-type layer are prepared by only one process. Results show that the PbS quantum dot photodetector has a good linear response to different incident intensity. The responsivity of the device is about 0.11 A/W and the specific detectivity is approximately  $3.41 \times 10^{11}$  Jones at 700 nm under the reverse bias voltage of 0.5 V, which indicate the excellent performance of the detector in weak illumination conditions. It can be concluded that the

基金项目:国家自然科学基金面上项目 (61874137)

收稿日期:2022-02-20; 修订日期:2022-03-25

作者简介:许云飞,男,工程师,硕士,主要从事光电探测器及其成像技术方面的研究。

PbS quantum dot P-N homojunction photodetector proposed here can promote its development in the field of planar array imaging and is great helpful to the development of planar array imaging chip techniques based on colloidal quantum dots.

Key words: PbS colloidal quantum dot; P-N homojunction; photodetector; surface passivation

## 0 引 言

量子点通常是指由少量原子组成的团簇结构,其 在三个维度上的尺寸一般都在几纳米到几十纳米,这 使得量子点的粒径小于其激子波尔半径,从而产生了 许多与其对应的块体材料所不具备的独特性质,如量 子限域效应、量子隧道效应、表面效应等,这些独特 性质使其越来越多地被用于制备新型半导体器件<sup>[1-2]</sup>。 胶体量子点因其制备成本低、可液相制备以及衬底兼 容性高等优点,已成为了一种极具前途的光电器件材 料<sup>[3-4]</sup>。作为其中的典型代表之一,硫化铅 (PbS) 胶体 量子点有着诸多优点,如玻尔半径较大、禁带宽度较 窄、对称能带结构、良好的光电导效应等;同时其吸 收光谱较宽,可通过控制粒径大小来调节响应范围<sup>[5]</sup>。 这些特性使其大量应用于光电探测器、光伏电池等光 电器件中<sup>[6-8]</sup>,并在民用、军用等多个热点研究领域受 到了广泛的关注<sup>[9-11]</sup>。

基于胶体量子点的光电探测器可分为光电导型、 光电晶体管型和光电二极管型。其中光电导型一般 是由两个电极和两者之间的光敏沟道组成的平面器 件,其原理是测量光照下半导体电导率的瞬时变化, 该结构的器件中载流子的再循环可以带来高增益。 光电晶体管是一种三端器件,由源极、漏极、栅极以 及光敏通道组成,与光电导结构相比,该结构中光敏 层电导率可通过栅极电压控制,以促进或阻碍电荷传 输。光电二极管则是由电子传输层、光敏层和空穴传 输层组成的具有整流效果的垂直结构器件,该器件通 常在反向偏压下工作,其中光生载流子由内建电场分 开,通过反向偏压辅助收集。与其他两种器件结构相 比,基于胶体量子点的光电二极管型器件所具备的高 电荷收集效率、低暗电流水平、快速响应特性以及与 当前 CMOS 工艺的兼容性可有力地促进其与面阵成 像芯片的结合[12];同时以这类光电二极管取代被动光 敏层可使探测器获得更为广阔的性能空间[13],有助于 推动胶体量子点焦平面阵列器件的应用地发展。

近年来,基于 PbS 量子点的光电二极管型探测器

发展迅速, 2012年, Pal 等报道了基于 PbS-EDT/ZnO 和 PbS-EDT/TiO2 的光电二极管,器件光谱响应范围 为 300~1100 nm, EQE 高达 80%, 同时探测率>1012 Jones<sup>[14]</sup>: 2014年, Dong 等报道了一种 PbS:P3 HT: PCBM:ZnO结构的光电二极管,光谱响应范围为 300~1100 nm, 930 nm 处的响应度和探测率分别为 1.24 A/W 和 2.2×10<sup>11</sup> Jones<sup>[15]</sup>; 2018 年, Wei 等报道了 一种基于 PbS-TBAI/PBI-Por/PBDB-T 结构的杂化有 机/PbS量子点双层PD器件,光谱响应范围为400~ 1000 nm, 响应度和探测率分别为 6.32 A/W 和 1.12× 10<sup>13</sup> Jones<sup>[16]</sup>; 2020年, Xu 等报道了一种基于 N型 Si 和 PbS-EDT 的光电二极管型探测器,光谱响应范围 为 400~1700 nm, 1540 nm 处的响应度和探测率分别 为 0.26 A/W 和 1.47×10<sup>11</sup> Jones<sup>[17]</sup>。可以看出光电二极 管型器件通常会使用不同的材料来制备 N 型层与 PbS 形成异质结,然而不同的材料需要不同的工艺来实 现,这也带来了器件制备工艺的复杂性。为此,文中 提出了一种省略其他 N 型层材料制备的简便工艺,使 用两种不同的表面配体材料对 PbS 胶体量子点进行 表面钝化,采用旋涂工艺制备了一种基于 PbS 胶体量 子点的同质 PN 结型光电探测器。该工艺过程可靠性 高、可操作性强,十分有利于 PbS 量子点器件在面阵 芯片中的应用。对制备的探测器的进行了光电性能 测试和分析,结果显示在不同强度入射光下器件的响 应线性度良好,在0.5V反向偏压作用下,器件在700 nm 处的的响应度、比探测率分别为 0.11 A/W 和 3.41× 10<sup>11</sup> Jones, 表明了器件对微弱入射光的优异探测能力。

### 1 实验方法

#### 1.1 PbS 胶体量子点的合成

实验使用热注射法合成 PbS 量子点,合成的反应 方程式如公式 (1)、(2) 所示:

$$PbO + OA \rightarrow \left[ \left( Pb^{2+} \right) OA \right] + H_2O \uparrow$$
(1)

$$\left[ \left( Pb^{2+} \right) OA \right] + (TMS)_2 S \rightarrow \left[ (PbS) OA \right]$$
 (2)

反应中,铅元素的来源物质是硫化铅(PbS),硫元

素的来源物质是六甲基二硅硫烷 ((TMS)<sub>2</sub>S), 十八烯 (ODE) 为反应溶剂, 油酸 (OA) 则是为量子点提供有 机配体的物质。具体步骤为:

(1) 准备洁净干燥的实验用具,并对三口烧瓶等 装置通 10 min 氮气;

(2) 将 0.45 g PbO、1.5 mL 油酸以及 10 mL 十八烯 一起放入三口烧瓶,得到硫源前驱体;

(3) 在 200 ℃ 下搅拌 30 min 至溶液澄清,随后取 180 μL (TMS)<sub>2</sub>S 和 1 mL 十八烯搅拌均匀后快速注入 三口烧瓶,选取温度下降的最低值 (约 190 ℃) 为反应 温度,维持该温度 20 min 后反应结束;

(4) 注入 50 mL 甲苯溶液得到 PbS 量子点原液, 将其分装入离心管后加入甲醇溶液,使用离心机以 5000 rpm 的转速离心 10 min;

(5)使用甲醇清洗并通氮气吹干后,用四氯乙烯 收集存放 PbS 量子点溶液;

(6) 过滤 PbS 量子点溶液,并抽真空干燥溶剂,称 量质量后加入辛烷配制为 50 mg/mL 的 PbS 量子点辛 烷溶液备用。

### 1.2 光电探测器的制备

由于制备的 PbS 量子点所用配体为油酸长链配体,制备探测器时需使用短链配体进行置换,以提高量子点薄膜中的载流子迁移率,不同类型的配体对量子点薄膜的物理或电特性有不同的影响。实验中制备的探测器器件结构为 Au/PbS-EDT/PbS-TBAI/ITO, 其中经乙二硫醇 (EDT)处理的 PbS 量子点作为 P型 半导体,经四丁基碘化铵 (TBAI)处理的 PbS 量子点 作为 N 型半导体,氧化铟锡 (ITO) 基板作为阳极、Au 电 极作为阴极。具体步骤为:

(1)对 ITO 进行刻蚀, 留出一定空间作为阴极, 随 后清洗干净备用;

(2)将 ITO 固定在匀胶机上,使用移液枪将制备 好的 PbS 量子点辛烷溶液逐滴滴加在 ITO 基板上,随 后开启匀胶机以 3000 rpm 的转速旋转 20 s;

(3)使用移液枪取一定量的 TBAI 溶液,并滴加 在 ITO 基板上。等待 20 s,待 TBAI 完成配体交换后 打开匀胶机。匀胶完成后对多余的 TBAI 配体以及交 换出来的油酸配体进行清洗。先使用辛烷溶液,随后 使用甲醇溶液,清洗两到三次后,得到一层 TBAI 配体 交换后的 PbS 量子点薄膜;重复四次步骤 (2)、步骤 (3), 得到五层厚度的 PbS-TBAI 薄膜;

(4) 重复步骤(2),随后使用移液枪取一定量的EDT 溶液按步骤(3) 中的操作项进行配体交换,得到EDT 配体交换后的PbS量子点薄膜;重复四次步骤(4),得 到五层厚度的PbS-EDT薄膜;将器件置于手套箱中静 置10h备用;

(5) 将器件移至蒸发镀膜机中, 在真空环境 (~5× 10<sup>-4</sup> Pa) 下完成 Au 材料的蒸镀。控制蒸镀速率在 0.3 nm/s 左右, 完成后的 Au 电极厚度在大约 80 nm。

## 1.3 材料及器件表征方法

实验中使用透射电子显微镜 (TEM) 来观察 PbS 胶体量子点的形状、分布、粒径大小等形貌特征。使用紫外-可见-近红外分光光度计表征量子点的光谱特性。使用傅里叶红外光谱仪,对配体交换后的量子点表面进行表征。使用探针式表面台阶仪对器件的量子点薄膜厚度进行测试以表征器件的结构特征。使用包括半导体参数分析仪、单色仪等在内的半导体参数测试系统来表征器件的性能。

# 2 测试与结果讨论

## 2.1 PbS 胶体量子点表征

制备完成 PbS 胶体量子点后,使用透射电子显微 镜以及紫外-可见-近红外分光光度计对其形貌和光谱 特性进行了表征。经过 TEM 成像测量的 PbS 量子点 表面形貌如图 1(a) 所示。样品量子点的粒度较为均 匀,形状大致为规则的圆形或者椭圆形。同时其晶粒 分布较为均匀,没有发生团聚或分布不均的现象。可 以看出,所制备的 PbS 量子点的尺寸平均粒度约 3~4 nm。

对 PbS 胶体量子点测得的吸收光谱如图 1(b) 所示。可以看出, PbS 量子点的吸收峰非常明显, 这也说明了使用热注射法合成的量子点较为均匀。根据 其第一吸收峰对应的波长值 1010 nm, 可通过公式 (3)、 (4)<sup>[18]</sup> 计算样品中量子点的粒径。

$$E_g = 0.41 + \frac{1}{0.025 \, 2d^2 + 0.283d} \tag{3}$$

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \tag{4}$$

式中: *E<sub>g</sub>*为第一吸收峰的能级,其单位为 eV; *d*为 PbS 量子点的直径。公式 (4) 中, *h* 为普朗克常数; *c* 为光速; λ 为第一激子吸收峰对应的波长。通过将 Absorbance

实验测得的数据和已知数据代入以上两公式,可以计算得到所制备的 PbS 量子点的第一吸收峰能级大约为1.228 eV,从而计算得到其直径约在3.332 nm 左右。 计算结果与图 1(a)中 TEM 形貌图的观测结果相符。







# 2.2 器件结构分析

对配体交换前后的量子点表面进行傅里叶光谱 表征,其结果如图2所示。可以看出,原始的PbS-OA在 1403、1546、2854、2924 cm<sup>-1</sup>附近存在的特征峰再分 别使用 EDT、TBAI进行配体交换后均被消除,表明 了油酸配体均已被替换。



图 2 PbS 量子点薄膜在 EDT、TBAI 处理前后的傅里叶光谱表征 Fig.2 Fourier spectrum characterization of the PbS quantum dot film before and after EDT and TBAI treatment

制备的探测器实物如图 3(a) 所示,图 3(b) 为使用 台阶仪测试的 PbS 量子点薄膜的膜厚结果。

可以看出,使用相同工艺的十层量子点薄膜厚度 约为 200 nm,其中五层 PbS-TBAI、PbS-EDT 薄膜的 厚度分别约为 100 nm。结合 ITO 层厚度为 120 nm, 热蒸镀的 Au 电极为 80 nm,可表征器件结构特征见 图 4(a),图 4(b)为器件各层材料的能带关系。





Fig.3 (a) A picture of the fabricated photodetector; (b) Thickness test results of PbS quantum dot film







#### 2.3 器件的 I-V 特性

探测器的 I-V 特性是测试的重要环节,通过不同 光照强度以及不同波长的光的照射,可以得到关于探 测器的一系列 I-V 曲线。通过对 I-V 曲线的分析,可 以得到暗电流、光电流等重要参数,进一步可以计算 得到器件的响应度、探测率等衡量性能的关键因素。 使用半导体参数系统对制备好的同质 PN 结光电探测 器进行测试,结果如图 5 所示。

图 5(a) 为无光照条件下和一系列不同波长的光 照射条件下, PbS 量子点探测器的 I-V 曲线。从图中 可以看出,在反向偏压为0.5V时,暗光条件下,器件 的暗电流密度为 370 nA·cm<sup>-2</sup>, 这一数值优于 N型 Si/PbS 异质结器件<sup>[17]</sup>以及引入氧化锌纳米颗粒后的 器件<sup>[19]</sup> 暗电流水平 (~1 µA·cm<sup>-2</sup>)。文中制备的器件在 无光照条件下也表现出了强大的整流能力,在电压 为±0.5 V时,整流比可以达到103量级。整流比的大 小是二极管单向导电性的直接表现,器件的单向导电 性良好也是 P型 PbS 量子点和 N型 PbS 量子点薄膜 之间形成了 PN 结的证明。图 5(b) 是在固定入射光 波长为1050 nm时,不同入射光功率下的器件的 I-V曲线,可以得出器件中光电流与入射光功率之间的 关系。图中反向偏压为 0.5 V 时六组光功率与对应电 流之间的关系如图 6 所示,可以看出电流与入射光功 率可以拟合为一条直线,说明器件在实验条件下,对



图 5 (a) 不同入射光波长下的 I-V 曲线; (b) 不同入射光功率下的 I-V 曲线





图 6 器件响应和入射光功率之间的线性关系

Fig.6 Linear relationship between device response and incident power

不同强度入射光的响应是线性的。

#### 2.4 探测器的响应度和比探测率

响应度 R 是光电探测器最重要的参数之一,其是 被用来描述探测器对光的探测灵敏度的参数,具体定 义为:器件中光生电流与入射光功率的比值。根据该 定义,响应度可由公式(5)计算<sup>[20]</sup>:

$$R = \frac{I_{ph}}{P} = \frac{I_{light} - I_{dark}}{P} \tag{5}$$

器件的暗电流越大响应度就越小,说明暗电流会 过大会导致器件对光的响应不足,降低探测的灵敏 度。根据在反向偏压为 0.5 V 时器件的暗电流与不同 入射光波长下的光电流值,可计算出不同波长对应的 器件响应度,在入射光的波长为 700 nm 时器件响应 度最大,约为 0.11 A/W,曲线图如图 7(a)所示。







根据公式(6)可计算比探测率[20]:

$$D^*(\lambda) \approx \frac{R(\lambda) \sqrt{A}}{\sqrt{2qI_{dark}}}$$
(6)

式中: A 为器件的面积,该实验中制备的器件规格约为 2 mm×5 mm;  $R(\lambda)$  为器件的响应度;  $I_{dark}$  为器件的 暗电流; q 为电子电量。根据实验数据可计算出不同 波长对应的器件比探测率,曲线图如图 7(b)所示。 在 700 nm 时探测器的比探测率约为 3.41×10<sup>11</sup> Jones, 与 Xiao 等报道的 N 型 Si/PbS 器件 (1.47×10<sup>11</sup> Jones)<sup>[17]</sup> 以及 Xu 等报道的引入氧化锌纳米颗粒的 Si/PbS 器 件 (4.08×10<sup>11</sup> Jones)<sup>[19]</sup> 相当。实验数据表明文中制备 的同质 PN 结光电二极管对微弱的光信号就有良好的 探测能力。

#### 2.5 探测器的响应时间

响应时间也是探测器的重要性能参数,其表示探测器从接收光信号到产生电信号所需的时间。实验选取了斩波频率为200 Hz 时的光电响应,在1100 nm 谱段光照下探测器的光电响应特性如图 8 所示。器 件的上升时间为69.6 μs,下降时间为43.7 μs,表明探 测器具有较快的响应速度,具备快速响应能力。



图 8 器件的光电响应时间

Fig.8 Photoelectric response time of the device

## 3 结 论

针对目前基于 PbS 胶体量子点的光电二极管型 探测器较为复杂的制备工艺,文中提出了一种省略其 他 N 型材料制备的简便工艺,使用旋涂法完成了 PbS 胶体量子点光电二极管中 P 型层和 N 型层的制 备,其中 PbS-EDT 层为 P 型半导体,PbS-TBAI 层为 N 型半导体。TEM 表征的形貌图表明了量子点尺寸 分布均匀,并与其吸收光谱特性相符合。器件的光电 特性表明了其响应速度快,在响应动态范围内良好的 线性度,同时器件的整流比较高,证明了器件优异的 整流特性。在 0.5 V 的反向偏压下器件的暗电流密度 约为 300 nA·cm<sup>-2</sup>,其在 700 nm 谱段光照下的响应度 和比探测率分别为 0.11 A/W 和 3.41×10<sup>11</sup> Jones, 表明 了 PbS 量子点同质 PN 结光电探测器对弱光探测的优 异能力。结合简化的制备工艺, 基于 PbS 量子点的同 质 PN 结器件可实现与读出电路的耦合, 推动胶体量 子点面阵探测器的发展。

#### 参考文献:

- Molaei M, Karimipour M, Abbasi S, et al. PbS and PbS/CdS quantum dots: Synthesized by photochemical approach, structural, linear and nonlinear response properties, and optical limiting [J]. *Journal of Materials Research*, 2020, 35(4): 401-409.
- [2] Zhu X, Ge Y, Li J, et al. Research progress of quantum dot enhanced silicon-based photodetectors [J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(1): 62-74. (in Chinese)
- [3] Yin X, Zhan C, Guo Y, et al. PbS QD-based photodetectors: future-oriented near-infrared detection technology [J]. *Journal* of Materials Chemistry C, 2021, 9(2): 417-438.
- [4] Ye Y, Yu J, Lin S, et al. Progress of quantum dot backlight technology [J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(1): 14-27. (in Chinese)
- [5] Manis-Levy H, Shikler R, Golan Y, et al. High photoconductive gain in a GaAs/Pbs heterojunction based SWIR detector [J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 117(8): 081107.
- [6] Geng R, Zhao K, Chen Q. Long-distance recognition of infrared quantum dot materials [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2021, 50(7): 20200436. (in Chinese)
- [7] Yin C, Zhou J, Liu Y, et al. Research progress of surface acoustic wave ultraviolet detectors [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2020, 28(7): 1433-1445. (in Chinese)
- [8] Yu X, Zhao J. Research progress of pixel-level integrated devices for spectral imaging [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2019, 27(5): 999-1012. (in Chinese)
- [9] Zhang C, Mu T, Yan T, et al. Overview of hyperspectral remote sensing technology [J]. *Spacecraft Recovery & Remote Sensing*, 2018, 39(3): 104-114. (in Chinese)
- [10] Fu D, Man Y, Li Y, et al. The opportunities and challenges in

optical payload of micro-nano satellite [J]. *Spacecraft Recovery & Remote Sensing*, 2018, 39(4): 64-69. (in Chinese)

- [11] Yu G, Jin L, Zhou F, et al. A review on development of segmented planar imaging detector for electro-optical reconnaissance system [J]. Spacecraft Recovery & Remote Sensing, 2018, 39(5): 1-9. (in Chinese)
- [12] Yu L, Tang L, Yang W, et al. Research progress of uncooled infrared detectors [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2021, 50(1): 20211013. (in Chinese)
- [13] Nikitskiy I, Goossens S, Kufer D, et al. Integrating an electrically active colloidal quantum dot photodiode with a graphene phototransistor [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 1-8.
- [14] Pal B N, Robel I, Mohite A, et al. High-sensitivity p-n junction photodiodes based on PbS nanocrystal quantum dots [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(8): 1741-1748.
- [15] Dong R, Bi C, Dong Q, et al. An ultraviolet-to-NIR broad spectral nanocomposite photodetector with gain [J]. Advanced Optical Materials, 2014, 2(6): 549-554.
- [16] Wei Y, Ren Z, Zhang A, et al. Hybrid organic/PbS quantum dot bilayer photodetector with low dark current and high detectivity
  [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(11): 1706690.
- [17] Xu K, Xiao X, Zhou W, et al. Inverted Si: PbS colloidal quantum dots heterojunction based infrared photodetector [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(13): 15414-15421.
- [18] Brichkin S B, Gak V Y, Spirin M G, et al. Study of electrophotophysical characteristics of IR photodetectors based on PbS colloidal quantum dots [J]. *High Energy Chemistry*, 2020, 54(1): 36-45.
- [19] Xiao X, Xu K, Yin M, et al. High quality silicon: colloidal quantum dot heterojunction based infrared photodetector [J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 116(10): 101102.
- [20] Wang X, Xu K, Yan X, et al. Amorphous ZnO/PbS quantum dots heterojunction for efficient responsivity broadband photodetectors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(7): 8403-8410.