

基于低温ALD氧化锌/钙钛矿复合膜的光电探测器*

龚智鹏, 杨尊先**, 郭太良

(福州大学 物理与信息工程学院, 福州 350108)

摘 要: 以原子层低温沉积技术(ALD)制备的氧化锌(ZnO)作为薄膜晶体管载流子传输层, 将其与光电敏感性极高的CsPbBr₂全无机钙钛矿薄膜复合进一步研制出光电晶体管用于光电探测。氧化锌薄膜晶体管可在150℃低温条件下制备且无需高温退火,同时,CsPbBr₂钙钛矿薄膜也可以在低温工艺下制备。结果显示,CsPbBr₂/ZnO光电探测器表现出较好的性能,可对365 nm至600 nm波长的光辐射有光响应。在500 nm波长的光照射下,最大响应度和探测率分别可达 2×10^3 A/W和 3×10^{14} Jones。CsPbBr₂/ZnO光电晶体管的瞬态响应显示出250 ms的上升时间和200 ms的下降时间,并且在长时间测量后瞬态行为保持不变。

关键词: 薄膜晶体管;氧化锌;钙钛矿薄膜;光电探测器

中图分类号: TN29 文献标志码: A 文章编号: 1005-488X(2022)04-0274-06

Photodetector Based on Low Temperature Atomic Layer Deposition (ALD)ZnO/Perovskite Hybrid Film

GONG Zhipeng, YANG Zunxian, GUO Tailiang

(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, CHN)

Abstract: ZnO thin film was prepared by atomic layer deposition (ALD) and furtherly used as the carrier transport layer of thin film transistors. The phototransistor was fabricated and used in photo detection by combining the ZnO with particular CsPbBr₂ all inorganic perovskite to form hybrid film because of its excellent optical properties. ZnO thin film in the transistors could be prepared at relatively low temperature of 150 °C without furtherly high temperature annealing, and simultaneously the CsPbBr₂ perovskite films could also be formed by a low temperature process. The photodetector exhibited a good response to the light in a wide wavelength range between 365 nm and 600 nm. When exposed to the light irradiation of 500 nm wavelength, the optimized responsivity of 2×10^3 A/W and detectivity of 3×10^{14} Jones were achieved, respectively. The transient response of CsPbBr₂/ZnO phototransistor also delivered a rise time of 250 ms and a fall time of 200 ms, and there remained ultra-

收稿日期:2022-03-22

* 基金项目:国家自然科学基金项目(61574039);福建省自然科学基金项目(2015J01252);国家科技部重点研发计划项目(2016YFB0401503, 2016YFB0401305, 2016YFB0401103)

作者简介:龚智鹏(1996—),男,硕士研究生,研究方向为金属氧化物薄膜晶体管和钙钛矿光电探测器;
(E-mail:1094338464@qq.com)

杨尊先(1973—),男,教授,博士生导师,研究方向为信息光电材料与器件、功能纳米材料及光电与能源应用研究;
郭太良(1963—),男,教授,博士生导师,研究方向为信息光电材料与器件。

** 通讯作者

high stability in the transient behavior even after a long-time measurement.

Key words: TFT; ZnO; perovskite film; photodetector

引 言

在过去的十年中,有机-无机金属卤化物钙钛矿(OMHPs)因其优异光电特性而备受关注,具体包括高吸收系数、低激子结合能、长光生载流子扩散长度和可调带隙^[1-2]。杂化钙钛矿具有优异的旋涂成膜性,且工艺简单,使其在太阳能电池和发光二极管中应用广泛^[3]。此外,OMHPs还被广泛用作光电探测器的吸光材料^[4]。一般说来,将入射辐射光有效、可靠地转换为电信号现已成为光电探测器的评判标准和基本要求。然而,杂化钙钛矿光电探测器由于OMHPs中有机阳离子本身存在化学稳定性不足的缺陷,仍存在操作耐久性和测试稳定性等方面问题,这极大限制了它们的实际应用。而全无机卤化物钙钛矿(IHP),例如CsPbX₃(X = I、Br或Cl),与OMHPs相比,已表现出更出色的稳定性^[5]。

然而,迄今为止,将钙钛矿材料直接用作薄膜晶体管(TFT)沟道层所制备的光电探测器一般存在开关比低和离子迁移不足等问题^[6],所以通常采用钙钛矿材料与高导电性半导体复合作为传输层用以设计和制备光电探测器。例如,混合石墨烯/MAPbI₃、石墨烯/钙钛矿量子点和MoS₂/MAPbI₃光电晶体管^[7-9]。近来,透明金属氧化物半导体材料由于其优异的性能备受关注,具体包括高电荷载流子迁移率、可调节的能带结构、光学透明性、耐久性和优异的化学稳定性等。目前,有研究将金属氧化物半导体铟镓氧化物(IGZO)和钙钛矿材料相结合以制备光电探测器并取得了令人满意的效果^[10-11]。尽管IGZO是下一代显示器研究中最具吸引力的材料,但由于IGZO本身存在铟的稀缺性、镓的毒性和成分复杂等不可忽略的问题而备受争议。

在此,研究将利用一种简单环保半导体材料ZnO来制备光电探测器。ZnO具有组成简单、含量丰富、成本低、无毒和低光敏性等优点^[12]。文章通过ALD低温制备ZnO薄膜和CsPbBrI₂全无机钙钛矿薄膜相结合形成复合膜,用作晶体管的有源层和光敏层,进而制备得到相应的光电探测器。它将充分利用钙钛矿薄膜优异的光电特性及可见光波段强的光吸收能力,同时,基于氧化锌薄膜良好的载流子传输能力,所制备出的光电探测器对365 nm至600 nm

波长范围内的光均有较好的光响应。在500 nm波长、14 μW光强的光下,最大响应度和探测率分别达 2×10^3 A/W和 3×10^{14} Jones。且CsPbBrI₂/ZnO光电晶体管表现出快速瞬态响应特性和瞬态行为的长时间测试稳定性。

1 实 验

首先配制CsPbBrI₂钙钛矿前驱液,将PbBr₂(Sigma-Aldrich, 99.999%)、CsI(Sigma-Aldrich, 99.999%)和PbI₂(Sigma-Aldrich, 99.999%)以CsI:PbBr₂:PbI₂比例为1:1:2混合在二甲基亚砜(DMSO)溶液中,制备得到CsPbBrI₂前驱体溶液,且所有溶液的浓度均为0.18M。将前驱体溶液在室温下搅拌12 h,得到澄清绿色的溶液,并静置一夜后用0.22 μm过滤头过滤使用。采用带有SiO₂膜的硅片作为基底,其中,Si作为薄膜晶体管的栅极,SiO₂作为薄膜晶体管的栅绝缘层,厚度100 nm。使用前先对硅片基片依次采用丙酮、异丙醇和去离子水清洗,并用氮气吹干后将硅片置于原子层沉积设备(MNT-S)腔内生长氧化锌薄膜。将ALD循环温度设置为150 °C,循环数为120循环。氧化锌薄膜生长完成后,将带有氧化锌膜的基片进行等离子亲水处理,并将处理后基片和钙钛矿前驱液一并转移至手套箱内,将钙钛矿前驱液在基片上旋涂成膜,其中转速和旋涂时间分别4 000 rpm和40 s。旋涂成膜后置于100 °C热板上热处理10 min。要求钙钛矿薄膜的所有制备过程均在氮气手套箱中进行。随后将制备有源层的基片装载到长为200 μm,宽为80 μm电极掩模板中,并置于真空腔中,热蒸镀银(Ag)电极。器件制备流程如图1所示。

通过UV-3600监测在玻璃片上所制备CsPbBrI₂钙钛矿薄膜的吸收峰;同时,使用日立F-4600探测薄膜在365 nm光激发下的PL峰。使用AFM和台阶仪测试钙钛矿薄膜的表面粗糙度和厚度。进一步使用Keithley 4200半导体测试仪分析器件的电学性能,并使用光源系统(Solar-500, NBeT Group Corp.)和(Omno501, NBeT Group Corp.)获取光电晶体管的光电性能。

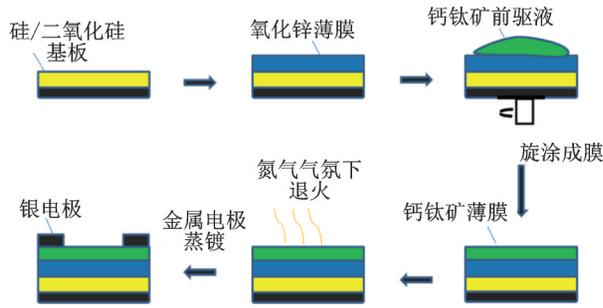
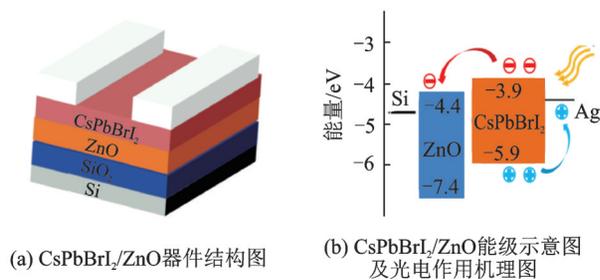


图 1 钙钛矿薄膜/氧化锌复合光电探测器工艺流程图
Fig. 1 Process flow of perovskite /ZnO composite photodetector

2 结果与讨论

CsPbBr₂/ZnO 器件结构如图 2(a)所示,图 2(b)为器件能级图和机理图。氧化锌的电子能级和空穴能级分别在-4.4 eV 和 -7.7 eV 的位置。CsPbBr₂ 导带最低值比氧化锌薄膜的导带最低值要高,Ag 电极功函数约为 4.2 eV。氧化锌是一种 n 型半导体,其主要传输的载流子为电子。如图中所示,两种材料之间的导带能级差不大,而价带能级差很大,因此会形成势垒。当一束钙钛矿薄膜可以吸收波长的光照射在钙钛矿薄膜上,钙钛矿薄膜会吸收光子的能量产生光生电子和光生空穴,光生电子沿导带向氧化物半导体移动,而光生空穴不能通过势垒向氧化物半导体移动,从而抑制光生电子和光生空穴复合,在氧化锌中作为主要载流子的电子浓度会升高导致电流增大。钙钛矿薄膜和氧化锌的能级越匹配,则光生电子越容易传输到氧化锌薄膜中^[13]。



(a) CsPbBr₂/ZnO 器件结构图
(b) CsPbBr₂/ZnO 能级示意图及光电作用机理图
图 2 器件结构和机理

Fig. 2 Device structure and working mechanism

图 3(a)展示了 CsPbBr₂ 钙钛矿薄膜的表面形貌和粗糙度,从图中可以得知钙钛矿薄膜的平均粗糙度将近 31 nm,钙钛矿薄膜并非极其平整且连续的薄膜,而是类似小岛构成的整张薄膜,这样的形貌可以有效的避免钙钛矿离子迁移的问题。图 3(b)展示了 CsPbBr₂ 钙钛矿薄膜在台阶仪下测得的厚度,薄膜

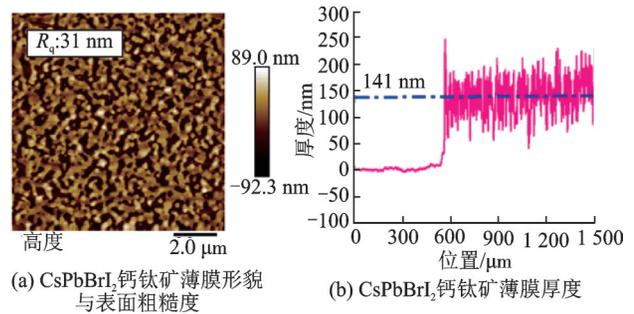
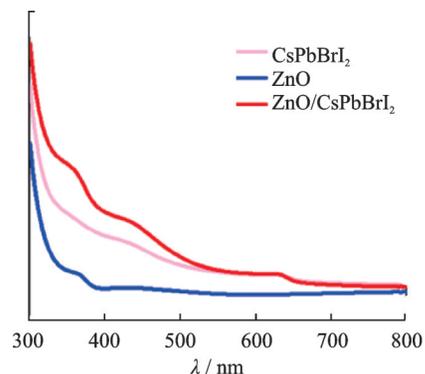


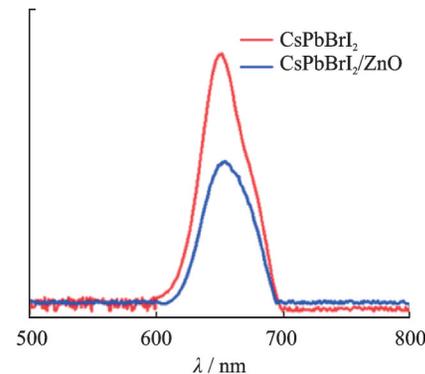
图 3 CsPbBr₂ 钙钛矿薄膜的表征
Fig. 3 Characterization of CsPbBr₂ perovskite films

的平均厚度约为 141 nm。而氧化锌薄膜的厚度可以通过计算得到,150 °C 下 ALD 制备的氧化锌薄膜,认为 1 个循环周期生长的氧化锌薄膜为 1.8 埃^[13]。ALD 进行 120 个循环后氧化锌薄膜的厚度约为 21 nm 左右。

图 4(a)为 CsPbBr₂、ZnO 和 CsPbBr₂/ZnO 紫外可见光吸收光谱。实验结果显示 ZnO 光吸收能力较弱,特别是在可见光波段基本没有吸收能力。而 CsPbBr₂ 钙钛矿薄膜的光吸收显著强于 ZnO 薄膜,且对 400~600 nm 波长范围内可见光都有较强光吸收能力。CsPbBr₂/ZnO 复合薄膜与 ZnO 薄膜和 CsPbBr₂ 钙钛矿薄膜相比,其独特的叠加协同效应导致其光吸收能力显著增强。



(a) CsPbBr₂、ZnO 和 CsPbBr₂/ZnO 吸收光谱



(b) CsPbBr₂ 和 CsPbBr₂/ZnO 的 PL 光谱

图 4 吸收光谱和 PL 光谱

Fig. 4 Absorption spectra and PL spectra

CsPbBr₂/ZnO 和 CsPbBr₂PL 光谱的测试结果如图 4(b) 所示, CsPbBr₂/ZnO 复合膜的发光峰与 CsPbBr₂ 钙钛矿薄膜相比有一定的降低, 这意味着复合膜中 CsPbBr₂ 钙钛矿发生了激子猝灭; 这也间接说明 CsPbBr₂/ZnO 界面光生载流子分离效应有效减少了 CsPbBr₂ 钙钛矿薄膜内部电子和空穴复合, 从而使 PL 峰下降。

从图 5(a) 所示光响应转移特性结果中可以看出: 器件对 600 nm 波长光有一定的光敏性, 但对 550 nm 至 380 nm 波长的光响应相差不大。然而, 当光波长降为 365 nm 后, 光电晶体管的光响应敏感性急剧增强, 这可能是由于 CsPbBr₂ 钙钛矿薄膜和氧化锌薄膜对 365 nm 波长光具有较强吸收能力所致。器件在具有不同光功率 500 nm 光辐照下的转移特性曲线如图 5(b) 所示, 随着光照强度的不断增强, 转移特性曲线逐步发生负向移动, 但当光功率增加到 0.1 mW/cm²

的激光功率只会激发更多不能被俘获的自由载流子^[13]。

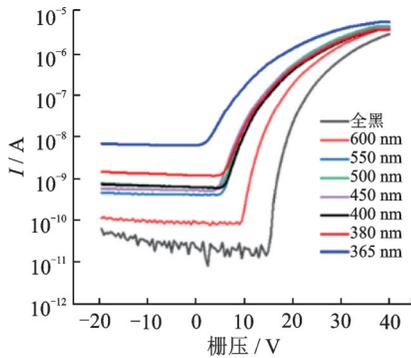
通常情况下, 明暗电流比、响应度、探测率和外量子效率(EQE)是衡量光电晶体管性能的关键参数。图 6(a) 和图 6(b) 分别展示了 CsPbBr₂/ZnO 光电晶体管在不同波长光辐照下和不同光功率 500 nm 光辐照下的明暗电流比。在可见光波段, 明暗电流比最大可达 10³~10⁴, 在 365 nm 波长的紫外光波段最大可达 10⁴ 以上。通过公式(1)对光电探测器的响应度进行计算^[10, 14]:

$$R = \frac{I_{\text{photo}}}{P_{\text{light}} S} \quad (1)$$

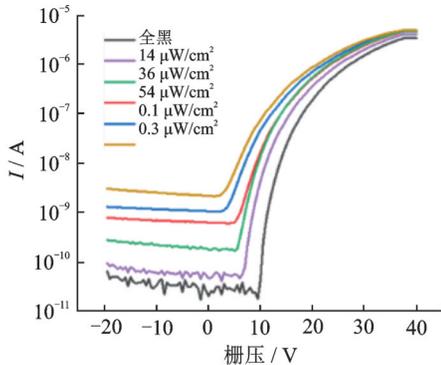
其中 I_{photo} 表示有光照时晶体管的电流, S 表示光电探测器受光照的有效面积, 这里认为是晶体管的沟道面积, 也就是长 200 μm 乘宽 80 μm。 P_{light} 为单位面积的入射光功率, 也就是测试时光源系统施加的光强, 单位为 μW/cm²。图 6(c) 展示了 CsPbBr₂/ZnO 光电晶体管的响应度。光电探测器响应度随着栅压和光功率的变化可从图中得到, 器件响应度随着栅压的增加而增加。同时, 随着光功率的增加, 响应度逐步降低, 这可能是由于光载流子复合随着光强的增加而增强造成的^[10]。在 500 nm 波长、 P_{light} 为 14 μW/cm² 且栅压为 38 V 左右时, 光电探测器最高响应率约可达 2×10³ A/W。制备的光电探测器通过收集在半导体沟道层中运动的光生载流子来工作, 器件采用晶体管结构, 因为晶体管中流过沟道层的电流可以通过栅极偏置的大小来控制, 控制栅电极的电压可以放大光电流, 所以和采用二极管结构的传统硅光电探测器相比更容易获得高的响应度。探测率通常表示光电探测器对弱光的检测能力, 探测率越大, 则探测器对弱光的检测能力越强, 通过公式(2)对探测率进行计算:

$$D = \frac{R}{\sqrt{2qI_{\text{dark}}/S}} \quad (2)$$

其中 R 为光电晶体管的响应度, q 为单位电荷量。 I_{dark} 表示无光照时晶体管的电流, S 表示光电探测器的有效面积。图 6(d) 是器件探测率随着栅压和光功率变化特性云图。在波长为 500 nm、光功率为 14 μW/cm² 且栅压为 10 V 时, 器件的最大探测率可达 3×10¹⁴ Jones, 与传统光电探测器性能相当。这表明基于 CsPbBr₂/ZnO 光电晶体管拥有较好光电探测能力。EQE 是每个人射光子检测到的光致载流子的数量, 它被定义为提取的光生载流子数与入射光子数之比。EQE 使用 % 作为单位, 采用公式(3)进行计算^[15]:



(a) CsPbBr₂/ZnO 光电探测器在不同波长光辐照下的转移特性曲线



(b) CsPbBr₂/ZnO 光电探测器在不同光功率的 500 nm 光照条件下的转移特性曲线

图 5 光电探测器光照下的转移特性曲线

Fig. 5 Transferring characteristic curves of phototransistor under illumination

后, 光电晶体管的转移特性曲线移动效果显著减弱。这表明光生电子的净注入已达饱和最大值。这主要是由于钙钛矿中存在可逐渐填充的陷阱状态, 在一定的激光功率下, 一旦所有的陷阱态均被填满, 更强

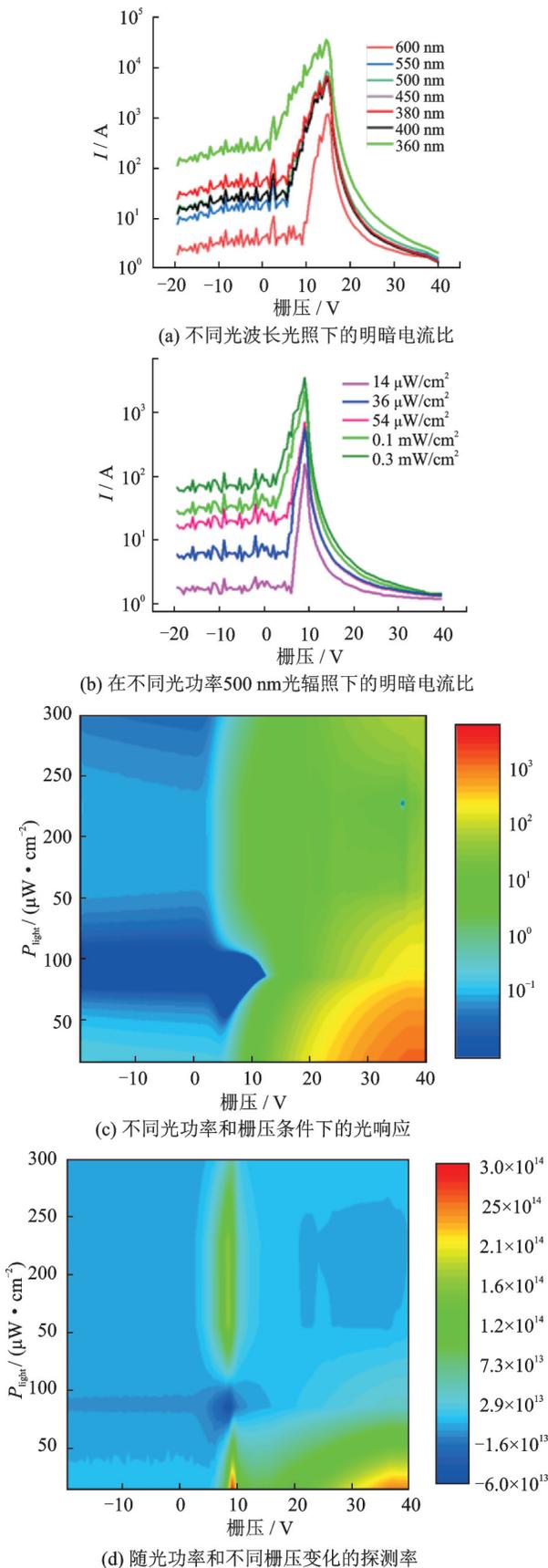


图 6 CsPbBr₂/ZnO 光电探测器的性能参数

Fig. 6 Performance parameters of CsPbBr₂/ZnO photodetector

$$EQE = \frac{I_{\text{photo}}/q}{P/h\nu} \quad (3)$$

其中 q 是单位电荷量, $h\nu$ 是光子能量, I_{photo} 是光电流, P 为入射光功率, 入射光功率 $P = P_{\text{light}} S_0$ 。取 P_{light} 为 $14 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 且栅压为 38 V 时 (器件响应度最大) 对器件的 EQE 进行计算, 得到 EQE 约为 $4.9 \times 10^3 \%$ 。以光电二极管为例, 一个被吸收的光生电子只产生一个电子/空穴对, 一般来说 EQE 不可能高于 100% 。但在光电晶体管中, 当空穴的移动速度比电子慢或被困在器件中时, 会注入其他电子, 直到空穴和电子重新复合。因此, 一个被吸收的光子可以让一个以上的电子在沟道中流动, 从而产生超过 100% 的 EQE 。

图 7(a) 展示了 CsPbBr₂/ZnO 光电探测器的光开关响应曲线。采用 500 nm 波长且光功率为 0.1

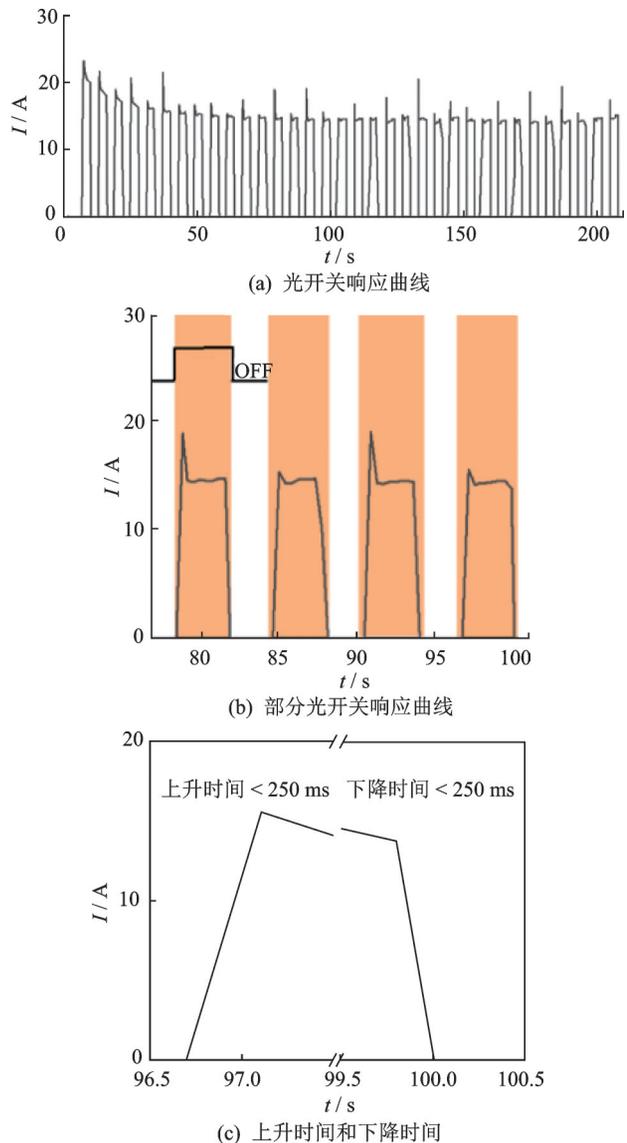


图 7 CsPbBr₂/ZnO 光电探测器的光开关响应曲线和瞬态响应时间

Fig. 7 Optical switch response curves and transient response time of CsPbBr₂/ZnO photodetector

mW/cm²的光脉冲,控制源漏电压为20 V,栅压为-10 V对光电晶体管进行光开关测试,在200 s范围内曲线较为均一稳定,但曲线几乎不同程度地出现了一些毛刺,这可能与钙钛矿薄膜的内部缺陷有关^[1]。图7(b)中黄色阴影部分的曲线对应光脉冲开启时,白色无阴影部分的曲线对应光脉冲关闭时。图7(c)表示CsPbBr₂/ZnO光电探测器的瞬态响应。上升和下降时间定义为光亮和光灭时光电流峰值的10%到90%之间的时间间隔,器件显示出250 ms的上升时间和200 ms的下降时间,且呈现出长时间测试的瞬态响应稳定性。对于CsPbBr₂/ZnO光电探测器的光开关响应,研究认为发生了以下过程:光脉冲在打开后,CsPbBr₂钙钛矿薄膜吸收光在异质结界面产生光生电子和光生空穴,空穴和电子向相反方向移动,光生电子向氧化锌移动增加了氧化锌薄膜内部的电子浓度导致光电流增加;而在另一侧,光生空穴将被限制在钙钛矿薄膜中。在关闭光源后,光生电子和光生空穴重新复合电流回到初始状态。

3 结 论

文章采用低温ALD工艺制备氧化锌薄膜,并将CsPbBr₂薄膜和金属氧化物ZnO复合制备出光电探测器,可对400 nm~600 nm范围可见光进行探测并有效避免持续光电导效应(PPC)。在500 nm波长的光辐照下,器件的响应度可达 2×10^3 A/W,探测率为 3×10^{14} Jones。且光电探测器显示出优异的瞬态响应特性,即小于250 ms的上升时间和200 ms的下降时间。器件整个制备工艺过程均可在低温条件实现且无需高温退火,可满足柔性基板不耐高温的要求,器件制作成本低,且展现出在柔性器件上应用的潜力。

参 考 文 献

- [1] Choi J, Le Q V, Hong K, et al. Enhanced endurance organolead halide perovskite resistive switching memories operable under an extremely low bending radius [J]. ACS Appl. Mater. Inter., 2017, 9(36): 30764-30771.
- [2] 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.
- [3] Stranks S D, Snaith H J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices [J]. Nat. Nanotechnol, 2015, 10(5): 391-402.
- [4] Dou L T, Yang Y, You J B, et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity [J]. Nat. Commun, 2014, 5:5404.
- [5] Song J Z, Li J H, Li X M, et al. Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃) [J]. Adv. Mater., 2015, 27(44): 7162-7167.
- [6] Haruyama J, Sodeyama K, Han L Y, et al. First-principles study of ion diffusion in perovskite solar cell sensitizers [J]. J. Am. Chem. Soc., 2015, 137(32): 10048-10051.
- [7] Li F, Ma C, Wang H, et al. Ambipolar solution-processed hybrid perovskite phototransistors [J]. Nat. Commun., 2015, 6: 8238.
- [8] 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.
- [9] 郑加金,王雅如,余柯涵,等.基于石墨烯-钙钛矿量子点场效应晶体管的光电探测器[J].物理学报,2018,67(11):276-283.
- [10] Hou Y, Wang L M, Zou X M, et al. Substantially improving device performance of all-inorganic perovskite-based phototransistors via indium tin oxide nanowire incorporation [J]. Small, 2020, 16(5):1905609.
- [11] Du S N, Li G T, Cao X H, et al. Oxide semiconductor phototransistor with organolead trihalide perovskite light absorber [J]. Adv. Electron Mater., 2017, 3(4):1600325.
- [12] Song K, Yang W, Jung Y, et al. A solution-processed yttrium oxide gate insulator for high-performance all-solution-processed fully transparent thin film transistors [J]. J. Mater. Chem., 2012, 22(39): 21265-21271.
- [13] Guziewicz E, Godlewski M, Wachnicki L, et al. ALD grown zinc oxide with controllable electrical properties [J]. Semicond. Sci. Tech., 2012, 27(7):074011.
- [14] 匡文剑,贾文博,刘雪峰,等.基于溶液ZnS量子点的肖特基结日盲紫外探测器[J].光电子技术,2019,39(1):10-15.
- [15] Li N, Lan Z J, Cai L F, et al. Advances in solution-processable near-infrared phototransistors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(13): 3711-3729.
- [10] Chen J, Sun Y, Wei S, et al. Optical phased array based on silicon waveguides with non-uniform widths [C]. The 23rd Opto-Electronics and Communications Conference, Jeju, Korea, 2018:1-2.
- [11] Yang Nan, Yang Huashan, Hu Hengrun, et al. Theory of high-density low-crosstalk waveguide superlattices [J]. Photonics Research, 2016, 4(6): 233-239.
- [12] 叶征宇,赵思思,王智勇.应用于激光雷达的光学相控阵技术[J].光学工程,2012,39(2):82-86,93.

(上接第273页)

- [8] Liu Chuxin, Xu Weihang, Zhou Linjie, et al. Multi-agent genetic algorithm for sparse optical phased array optimization [C]. Asia Communications and Photonics Conference (ACPC), Chengdu, China, 2019:1-3.
- [9] Zhuang D, Zhang L, Han X, et al. Omnidirectional beam steering using aperiodic optical phased array with high error margin [J]. Optics Express, 2018, 26(15):19154-19170.