

溶液法制备 AgBi_2I_7 薄膜及其光电探测性能研究

胡盈¹, 李自清², 方晓生^{1,2}

(复旦大学 1. 材料科学系, 聚合物分子工程国家重点实验室; 2. 光电研究院, 上海市智能光电与感知前沿科学研究基地, 上海 200433)

摘要: AgBi_2I_7 薄膜具有良好的光电特性和环境稳定性, 是构筑异质结紫外光电探测器的有力候选材料之一。本研究采用溶液法制备 AgBi_2I_7 薄膜, 通过优化先驱体溶液的浓度和溶剂类型(正丁胺和二甲亚砜)等工艺参数, 研究了其光电探测性能。采用最优方案在宽带隙的 GaN 上制备 AgBi_2I_7 薄膜, 构建 $\text{AgBi}_2\text{I}_7/\text{GaN}$ 异质结。该异质结对 UVA 射线具有良好的选择性探测(探测半峰宽约 30 nm)。在 3 V 偏压和 350 nm 紫外光照射下, 器件开关比超过 5 个数量级, 达到 27.51 A/W 的高响应度和 1.53×10^{14} Jones 的高探测率。研究表明溶液法制备的 AgBi_2I_7 薄膜有望应用于构建高性能的异质结紫外光电探测器。

关键词: AgBi_2I_7 薄膜; 溶液法; 异质结; 紫外光电探测

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Solution-prepared AgBi_2I_7 Thin Films and Their Photodetecting Properties

HU Ying¹, LI Ziqing², FANG Xiaosheng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. Shanghai Frontiers Science Research Base of Intelligent Optoelectronics and Perception, Institute of Optoelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: AgBi_2I_7 thin film is one of the important candidates for constructing heterojunction ultraviolet photodetectors, due to their great optoelectronic properties and environmental stability. In this study, AgBi_2I_7 thin films were prepared by solution method and their photodetecting properties were investigated. By optimizing technological parameters such as concentration of the precursor solution and type of solvent (n-butylamine and DMSO), their photodetecting performance were investigated. AgBi_2I_7 thin films were fabricated on wide-bandgap GaN by optimal scheme to construct an $\text{AgBi}_2\text{I}_7/\text{GaN}$ heterojunction. The heterojunction has a great selective detection of UVA-ray of which full width at half maximum is about 30 nm. Under 3 V bias and 350 nm UV irradiation, the On/Off ratio of the device exceeds 5 orders of magnitude, achieving a high responsivity of 27.51 A/W and a high detection rate of 1.53×10^{14} Jones. Therefore, the present research indicates that AgBi_2I_7 thin films prepared by solution method are promising to be applied to construct high-performance heterojunction ultraviolet photodetectors.

Key words: AgBi_2I_7 thin film; solution method; heterojunction; ultraviolet photodetection

收稿日期: 2022-09-27; 收到修改稿日期: 2022-11-29; 网络出版日期: 2022-12-16

基金项目: 国家自然科学基金(12061131009, 51872050, 62204047)

National Natural Science Foundation of China (12061131009, 51872050, 62204047)

作者简介: 胡盈(1999-), 女, 硕士研究生. E-mail: huying@fudan.edu.cn

HU Ying (1999-), female, Master candidate. E-mail: huying@fudan.edu.cn

通信作者: 李自清, 青年副研究员. E-mail: lzq@fudan.edu.cn; 方晓生, 教授. E-mail: xshfang@fudan.edu.cn

LI Ziqing, associate research fellow. E-mail: lzq@fudan.edu.cn; FANG Xiaosheng, professor. E-mail: xshfang@fudan.edu.cn

全无机钙钛矿半导体材料在光电应用中具有广阔的发展前景^[1-4]。基于全无机铅基钙钛矿材料(如铯铅溴(CsPbBr_3)、铯铅碘(CsPbI_3)等)制备的钙钛矿光电探测器能达到 10^5 以上的高光暗电流比和 55.71 A/W 的高响应度^[5], 与有机杂化钙钛矿光电探测器的性能相当^[6]。然而铅的毒性限制了这些材料在光电探测领域的商业化应用, 发展新型无铅钙钛矿材料受到了广泛关注。由于 Bi^{3+} 和 Pb^{2+} 具有相同的电子轨道构型, 铋基钙钛矿被认为是替代铅基钙钛矿的候选材料之一。 AgBi_2I_7 是一种 AM_xI_y 型类钙钛矿材料(A 为一价离子 Cs^+ , Ag^+ , CH_3NH_3^+ 等, M 为三价金属离子 Bi^{3+} 等), 具有独特的光电特性和高离子电导率, 有望应用于光电探测领域。溶液法是制备 AgBi_2I_7 薄膜比较常用的方法, 具有操作简单、制备环境要求低、薄膜在自然环境下稳定性好等优势^[7-9]。目前, 铋基钙钛矿光电探测器的响应度已经高达 23.6 A/W , 但与铅基钙钛矿光电探测器相比依然有较大的差距^[10]。

铋基钙钛矿薄膜的结晶质量差导致内部的载流子传输效率低, 为了提高铋基钙钛矿薄膜的结晶质量, 研究人员不断完善溶液法制备 AgBi_2I_7 薄膜的工艺。Premkumar 等^[11]采用配体辅助再沉积的溶液方法制备了不同化学计量比的银铋碘(AgBi_xI_y)量子点, 但得到的量子点材料环境稳定性较差。Kim 等^[12]采用一步旋涂法制备 AgBi_2I_7 薄膜, 探究了退火温度对材料性能的影响。Kulkarni 等^[13]采用弱溶剂中间体络合物调整薄膜的结晶质量。Iyoda 等^[14]通过优化组分和采用添加剂的方式延长载流子寿命。Seo 等^[15]采用动态铸造和斜坡退火工艺降低材料的非辐射复合率。Shao 等^[16]通过调节开始退火的时间改善薄膜形貌。溶液法制备 AgBi_2I_7 薄膜的工艺条件趋于成熟, 然而这些研究主要针对 AgBi_2I_7 薄膜在太阳能电池中的应用, 缺乏针对工艺过程对其光电探测性能影响的研究。探究溶液法制备的 AgBi_2I_7 薄膜在光电探测器中的应用及其制备工艺对薄膜光电特性的影响, 有望拓展 AM_xI_y 型类钙钛矿材料在光电探测领域中的应用, 促进无铅钙钛矿光电探测器的发展。

在铋基钙钛矿薄膜的工艺优化过程中, 溶液法制备 AgBi_2I_7 薄膜时前驱体的浓度和溶剂的挥发速度会显著影响成膜质量^[13,17]。由于伯烷基胺基团 (R-NH_2) 可溶解碘化银 (AgI), 采用正丁胺制备前驱体溶液是溶液法制备 AgBi_2I_7 薄膜的常用方法。采用二甲基亚砜 (DMSO) 为溶剂制备前驱体溶液也是一种可行的方案。虽然 AgI 不溶于极性非质子溶剂 DMSO, 但 DMSO 是一种路易斯碱配体, 在 70°C

下能与 BiI_3 形成络合物, 研究表明这种络合物有助于 AgI 溶解在 DMSO 中^[18]。此外, 纳米晶薄膜与成熟的商用半导体材料(如硅、锗、氮化镓 GaN 等)结合构建高质量的异质结, 能显著提升光探测性能^[19-20]。Song 等^[21]制备了一种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/GaN 异质结光电二极管, 实现了光生电子空穴的有效分离, 显著提升了光电探测器的性能。

本工作采用溶液法制备全无机 AgBi_2I_7 薄膜, 通过对溶液浓度及溶剂种类的调控优化薄膜质量, 将 AgBi_2I_7 薄膜与宽带隙的 GaN 结合构建 $\text{AgBi}_2\text{I}_7/\text{GaN}$ 异质结构, 研究该异质结的光电探测特性, 探究溶液法制备的 AgBi_2I_7 薄膜在紫外光电探测领域的应用, 从而极大提升了铋基钙钛矿光电探测器性能。

1 实验方法

1.1 材料与试剂

碘化铋 (BiI_3 , 阿拉丁, AR)、碘化银 (AgI , 阿拉丁, AR)、正丁胺 (国药, AR)、二甲基亚砜 (DMSO, 国药, AR)、氮化镓 (GaN, 东莞市中镓半导体科技有限公司)、氯苯 (CB, 99.8%, 北京百灵威)。

1.2 AgBi_2I_7 薄膜的制备

采用正丁胺溶剂制备 AgBi_2I_7 薄膜 将不同质量的碘化铋、碘化银溶解于 3 mL 正丁胺中, 室温下搅拌 30 min, 分别配成浓度为 10%、14%、18% 的前驱体溶液。衬底先后用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗后, 等离子亲水处理。将前驱体正丁胺溶液以 6000 r/min 的速度旋涂在亲水处理后的衬底上, 150°C 退火 30 min 后得到 AgBi_2I_7 薄膜, 依次将浓度为 10%、14%、18% 的前驱体正丁胺溶液制备的薄膜记作 ABI-Bx ($x=10, 14, 18$)。

采用 DMSO 溶剂制备 AgBi_2I_7 薄膜 如图 1 所示, 将不同质量的碘化铋、碘化银溶解于 3 mL DMSO 中, 70°C 下搅拌 30 min, 分别配成浓度为 14%、16%、18% 的前驱体溶液。将前驱体 DMSO 溶液以 1500 r/min 的速度旋涂在亲水处理后的衬底上, 在

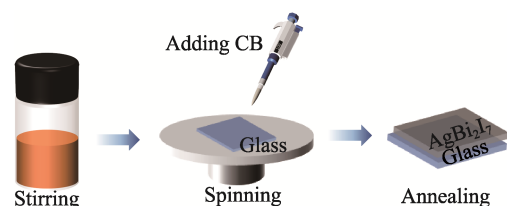


图 1 采用 DMSO 溶剂制备 AgBi_2I_7 薄膜的实验流程图
Fig. 1 Experimental procedure of preparing AgBi_2I_7 thin film by DMSO solvent

旋涂步骤结束 10 s 前滴加 CB, 90 °C 退火 30 min 后得到 AgBi_2I_7 薄膜, 依次将浓度为 14%、16%、18% 的前驱体 DMSO 溶液制备的薄膜记作 ABI-Dy($y=14, 16, 18$)。

1.3 $\text{AgBi}_2\text{I}_7/\text{GaN}$ 异质结构器件的制备

GaN 衬底先后用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗, 等离子亲水处理。用耐热胶带遮去部分 GaN, 采用上述旋涂、退火工艺在未被遮住的 GaN 衬底上制备 AgBi_2I_7 薄膜。去除胶带, 用酒精除去残余胶, 得到 $\text{AgBi}_2\text{I}_7/\text{GaN}$ 异质结构器件。

1.4 测试与表征

使用光学显微镜(Olympus BX5M)和扫描电子显微镜(SEM, JSM-6701F)研究样品的微观形貌。采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8-A25)记录样品的晶体结构。在光电探测性能测试中, 采用半导体特性分析仪(Keithley 4200A-SCS)记录样品的性能, 光源为 150 W 氙灯(OBB PowerAre), 并配有光栅单色仪以输出单色光。

2 结果与讨论

2.1 结构组成与薄膜形貌

AgBi_2I_7 具有立方结构, Ag^+ 和 Bi^{3+} 均呈现碘的配位多面体, 如图 2(a, b)所示, 其中 Ag^+ 呈六配位结构, 处于八面体碘基团构成的间隙中, Bi^{3+} 呈八配位结构, 处于六面体碘基团的中心, 碘化铋六面体与碘化银八面体通过共用角连接。图 3(a, b)分别为以正丁胺和 DMSO 为溶剂制备的 AgBi_2I_7 薄膜的 XRD 图谱。图 3(a)中位于 $2\theta=12.8^\circ, 29.5^\circ$ 的两个衍射峰分别对应 AgBi_2I_7 的(111)和(400)晶面, 位于 $2\theta=8.9^\circ, 39.7^\circ$ 的衍射峰对应 AgBiI_4 。以正丁胺为溶剂时杂质相主要为 AgBiI_4 , 随着浓度升高至 18%, 杂质峰强度显著增大, 杂质相含量大幅增加。图 3(b)中位于 $2\theta=24^\circ$ 的衍射峰对应 AgBi_2I_7 的(311)晶面, 位于 $2\theta=9.8^\circ$ 的衍射峰对应 BiOI 的(001)晶面, 这说明采用 DMSO 作溶剂不利于生成纯相 AgBi_2I_7 。小角度

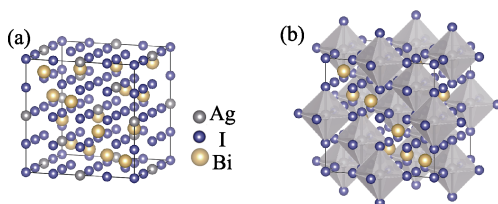


图 2 (a) AgBi_2I_7 晶体结构和(b)处于八面体碘中心的六配位银离子

Fig. 2 (a) Crystal structure of AgBi_2I_7 and (b) six-coordinated silver-iodide octahedron sites

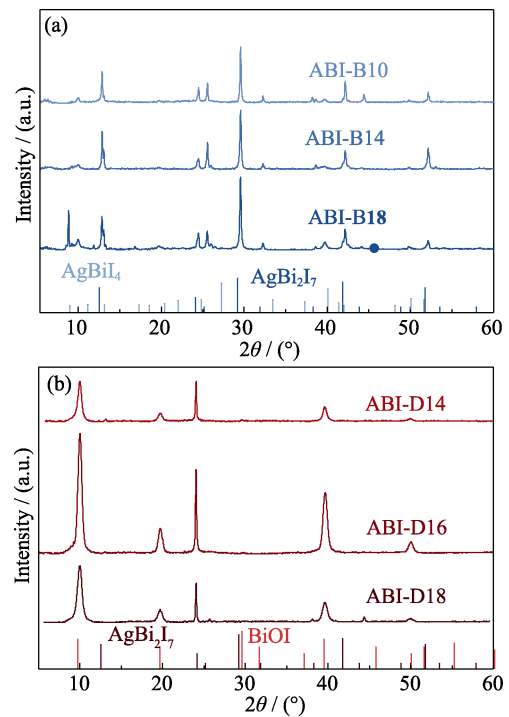


图 3 (a) ABI-Bx($x=10, 14, 18$)和(b) ABI-Dy($y=14, 16, 18$)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of (a) ABI-Bx ($x=10, 14, 18$) and (b) ABI-Dy ($y=14, 16, 18$)

区域($2\theta<10^\circ$)的强峰表明在现阶段薄膜保留了银铋和银碘化物配合物的中间体杂质^[14,22], 此时尚未完全转换为 AgBi_2I_7 , 薄膜的杂质相主要是 BiOI 。实验表明样品 ABI-B14 的杂质含量较低, 物相较纯, 随着浓度继续降低, 物相更纯。

采用不同浓度、不同溶剂配制前驱体溶液, 经退火后薄膜的形貌如图 4(a, b)、图 S1 和图 S2 所示, 正丁胺溶剂形成的薄膜连续性好, 薄膜孔隙小, 其中样品 ABI-B14 呈现较均匀致密的单层薄膜。随着溶剂浓度增大薄膜出现多层晶体, 可能会影响光吸收和载流子传输。DMSO 溶剂制备的薄膜均匀性和连续性较差, 这可能是 AgI 在 DMSO 中溶解性较差导致的, 其中样品 ABI-D16 的薄膜较均匀致密。图 4(c) 为薄膜的紫外-可见吸收光谱图, 根据吸收谱可计算薄膜的带隙, ABI-B14 的直接带隙为 1.74 eV, ABI-D16 的直接带隙为 1.90 eV(图 S3)。

2.2 浓度与溶剂优化

不同的前驱液浓度和溶剂对薄膜的形貌和光电特性有显著影响。图 5 是不同薄膜的 $I-t$ 和 $I-V$ 特性曲线, 电流大小如表 1 所示, 其中开关比(On/Off ratio)为光电流与暗电流的比值, 取决于薄膜的光电转换和电荷传输能力。薄膜尽管存在少量杂质, 但对光依然有明显响应。

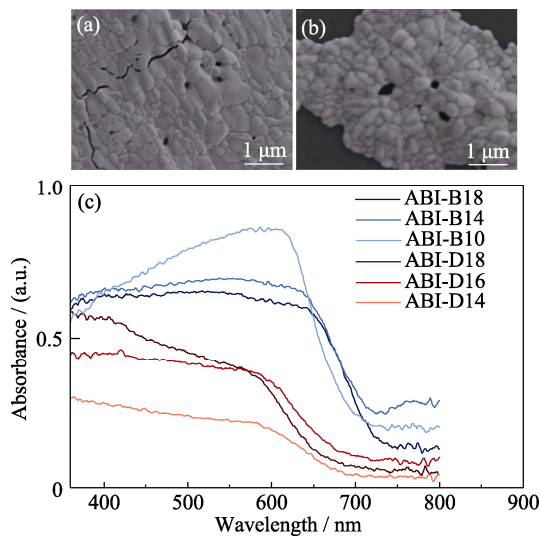


图 4 (a) ABI-B14 和 (b) ABI-D16 的 SEM 照片; (c) 不同前驱体制备的薄膜的紫外-可见光吸收光谱图

Fig. 4 SEM images of (a) ABI-B14 and (b) ABI-D16, and (c) UV-Vis absorption spectra of films from different precursors
Colorful figures are available on website

图 5(a) 为正丁胺体系薄膜的 $I-t$ 特性曲线, 在低浓度区域, 随着浓度从 10% 升高至 14%, 薄膜更加致密, 光电流从 0.56 nA 升高至 2.6 nA, 开关比从 1.14 提高至 1.38。当浓度从 14% 继续升高至 18%, 薄膜中晶体出现多层堆叠, 缺陷增多, 光电流减小至

表 1 ABI-Bx(x=10, 14, 18)和 ABI-Dy(y=14, 16, 18) 的光暗电流

Table 1 Photocurrents and dark currents of ABI-Bx (x=10, 14, 18) and ABI-Dy (y=14, 16, 18)

Sample	Photocurrent/nA	Dark current/nA	On/Off ratio
ABI-B10	0.56	0.49	1.14
ABI-B14	2.60	1.88	1.38
ABI-B18	0.98	0.81	1.21
ABI-D14	0.19	0.18	1.06
ABI-D16	0.32	0.27	1.20
ABI-D18	0.35	0.30	1.20

0.98 nA, 开关比减小至 1.21。图 5(b) 为 DMSO 体系薄膜的 $I-t$ 特性曲线, 随着浓度升高, 薄膜更加致密, 电流也逐渐升高, 但 ABI-D18 的光电流的上升和下降速度较 ABI-D16 有所减缓, 这可能是因为高浓度下薄膜均匀性较差, 不利于光吸收和载流子传输。均匀的薄膜能增强对入射光的吸收, 有利于提升光电流和响应度, 而密度过大反而会限制入射光传播^[23], 因此选择密度适中的薄膜形貌更有利于应用在光电探测中。图 5(c, d) 分别为 ABI-B14、ABI-D16 的 $I-V$ 特性曲线, 前者在 350 nm 左右响应最佳, 后者的最佳响应波长在 550 nm 左右。相比之下 ABI-B14 更致密, 杂质含量少, 电流和开关比均较高, 更适于制备光电探测器。

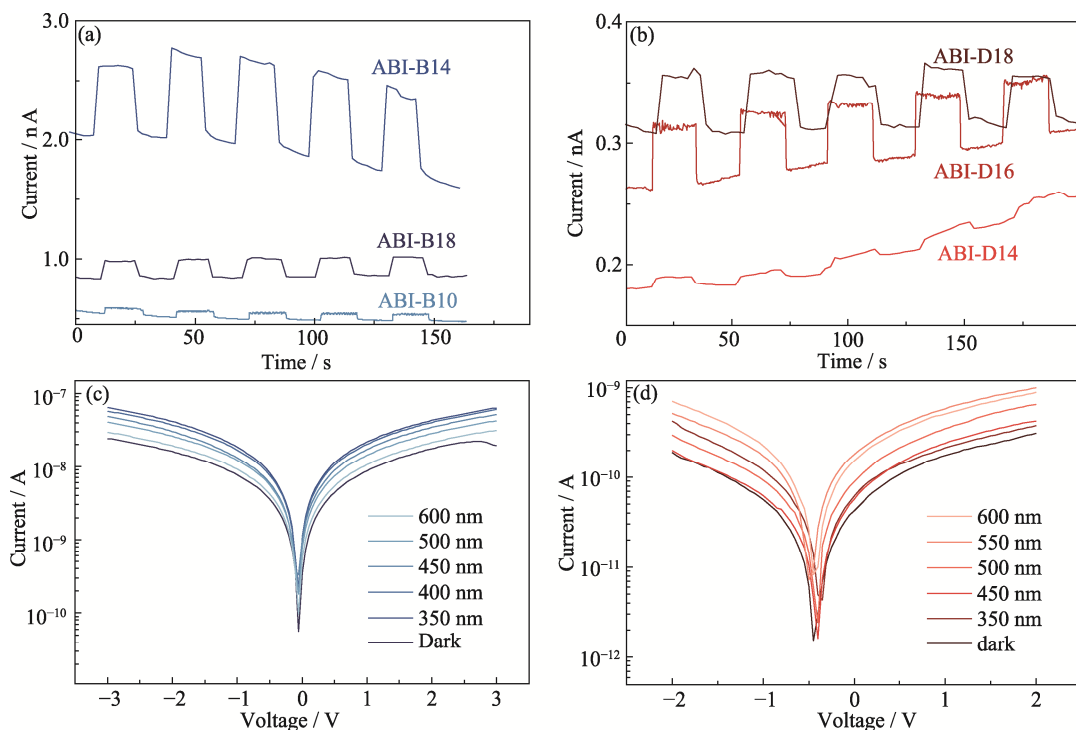


图 5 AgBi₂I₇ 薄膜的 $I-t$ 和 $I-V$ 曲线

Fig. 5 $I-t$ and $I-V$ curves of AgBi₂I₇ thin films

(a, b) $I-t$ curves of (a) ABI-Bx (x=10, 14, 18) and (b) ABI-Dy (y=14, 16, 18) at 1 V; (c, d) $I-V$ curves of (c) ABI-B14 and (d) ABI-D16

Colorful figures are available on website

2.3 $\text{AgBi}_2\text{I}_7/\text{GaN}$ 异质结的光电探测性能

为了进一步探究溶液法制备的 AgBi_2I_7 薄膜在紫外光电探测领域的应用, 将 14% 的前驱体正丁胺溶液旋涂在 GaN 衬底上, 异质结器件的结构见图 6(a)。图 6(b) 为异质结的能带示意图, AgBi_2I_7 薄膜的直接带隙约为 1.74 eV, GaN 的带隙约为 3.4 eV, 器件构成 I 型异质结, AgBi_2I_7 薄膜的导带底和价带顶均在 GaN 的禁带中, 电子和空穴被约束在界面的同一侧即 AgBi_2I_7 薄膜中, 在这种 I 型异质结构中, 提高光激发电荷浓度可以有效改善光吸收和电子传输^[24]。

异质结光电探测器是基于 PN 结构筑的, 具有 PN 结的整流特性即单向导电性, 异质结正偏时, 外

加电场与内建电场方向相反, 总势垒高度降低, 出现由 n 区经空间电荷区向 p 区扩散的电子流和由 p 区经空间电荷区向 n 区扩散的空穴流, 器件处于导通状态。在反偏状态下外加电场与内建电场方向相同, 势垒增高, 阻碍了电子和空穴流动。图 6(c) 为异质结的 $I-V$ 特性曲线, 在 400 nm 以上波长的光照实验下制备的器件具有整流特性, 在 -3 V 和 3 V 偏压下, 400 nm 光照在薄膜中产生的光电流分别为 1.59 和 0.31 nA, 整流比为 5.13, 表明交界处形成了 pn 结。这有利于分离电子和空穴, 能提高光暗电流比。在 400 nm 以上波长的可见光照射下, 器件的光电响应有所增强, 如在 -3 V 偏压、400 nm (2.403 mW/cm^2)

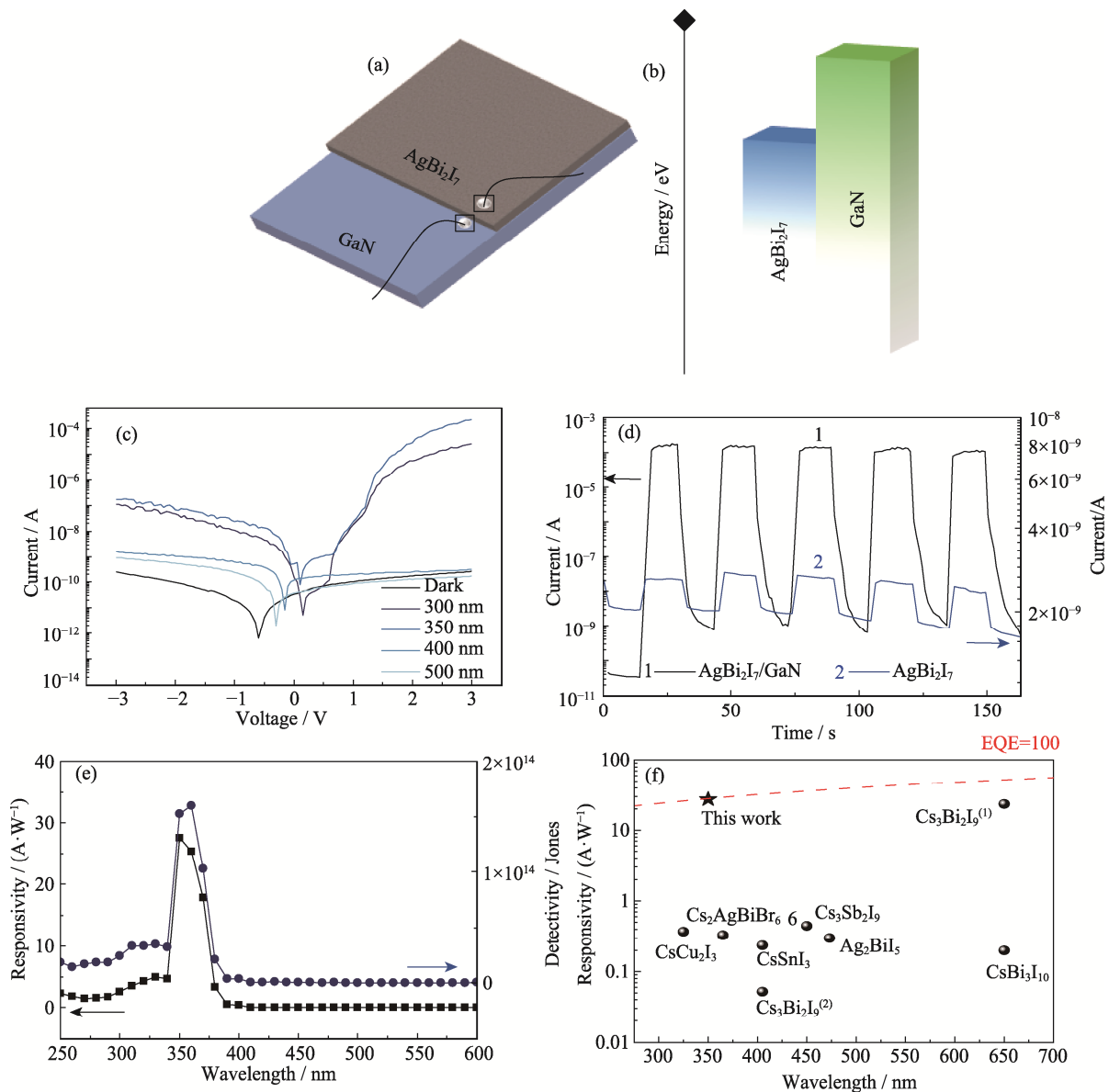


图 6 $\text{AgBi}_2\text{I}_7/\text{GaN}$ 异质结的结构与光电特性

Fig. 6 Device structure and photoelectric properties of $\text{AgBi}_2\text{I}_7/\text{GaN}$ heterojunctions
 (a) Device structure; (b) Energy diagram; (c) $I-V$ curves; (d) $I-t$ curves to 350 nm UV light; (e) Responsivity and detectivity; (f) Performance comparison of lead-free photodetectors
 Colorful figures are available on website

可见光照射下,器件电流从 0.25 nA 上升至 1.59 nA,开关比约为 6.36,但器件的电流和光暗电流比依然较小,不能实现对可见光的探测。

图 6(c)中在 350 nm 以下波长光的照射下,器件的反偏电流在电压大于 0.6 V 时突然增大,超过正偏电流,这是因为在低波长光照下异质结中载流子浓度显著升高,阻挡层变薄,在较低的反偏电压下就能出现隧道击穿现象,击穿后光电流显著增大,远大于正偏下的光电流。由于电击穿是可逆的,在 pn 结功率不超过耗散功率的情况下,器件具有稳压二极管的特性,可稳定地用于光电探测。在 350 nm (2.216 mW/cm²)紫外光照射下,器件表现出明显的光电响应,在-3 V 偏压下,器件电流从 0.252 nA 上升至 179.1 nA,开关比约为 710.7;在 3 V 偏压下,器件电流从 0.257 nA 上升至 0.223 mA,开关比约为 8.7×10⁵,有望应用于紫外光电探测。图 6(d)为异质结在 350 nm 光照、3 V 偏压下的 *I-t* 特性曲线,与纯 AgBi₂I₇ 薄膜相比,异质结的开关比提高了约 5 个数量级。

衡量光电探测器光电转换效率的重要参数有响应度(Responsivity)、探测率(Detectivity)和外量子效率(External quantum efficiency)。响应度 $R(\text{A/W})$ 反映器件对光响应的灵敏度,为单位面积、单位光照功率产生的光生电流,计算公式为:

$$R = (I_{\text{ph}} - I_{\text{d}}) / P_{\lambda} S \quad (1)$$

其中, $P_{\lambda} (\text{W/cm}^2)$ 为入射光的功率密度, $I_{\text{ph}} (\text{A})$ 为光电流, $I_{\text{d}} (\text{A})$ 为暗电流, $S (\text{cm}^2)$ 是器件的有效光照面积。探测率 $D^*(\text{Jones})$ 是用来衡量器件对弱信号的响应灵敏度,计算公式为:

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2eI_{\text{d}}/S}} \quad (2)$$

其中, $e(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})$ 为单位电荷量。外量子效率 EQE 是指单位光子产生的光生载流子数量,计算公式为:

$$\text{EQE} = \frac{Rhc}{e\lambda} \times 100\% \quad (3)$$

其中, R 为响应度 (A/W), h 为普朗克常数 ($6.26 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), c 为光速 ($3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$), λ 为入射光波长(m)。

图 6(e)和图 S4 为不同波长下器件的响应度(R)、探测率(D^*)和外量子效率(EQE),在 350 nm 波长下器件具有最高的光电流,响应度和探测率分别达到 27.51 A/W 和 1.53×10^{14} Jones,外部量子效率最高达 9770%。图 6(e)表明基于 AgBi₂I₇/GaN 异质结构构建的

光电探测器在 340~380 nm 的范围内具有较好的光电响应,在 UVA 射线的探测中具有重要的应用价值,有望实现 UVA 射线的选择性探测,探测半峰宽低至 30 nm 以内。图 6(f)为该器件与常见的无铅钙钛矿光电探测器性能的比较,AgBi₂I₇/GaN 异质结光电探测器具有更优越的光电探测性能(表 S1)。

3 结论

采用溶液法能够在较温和的环境下制备 AgBi₂I₇ 薄膜,本研究通过优化前驱体溶剂和浓度提高薄膜的均匀性和光电响应特性,从而实现在光电探测器上的应用。将 AgBi₂I₇ 薄膜与宽带隙的 GaN 结合构建异质结,器件具有良好的整流特性和对紫外 UVA 射线的选择探测特性。在 3 V 偏压和 350 nm 紫外光的照射下,器件的开关比超过 5 个数量级,响应度和探测率分别达到 27.51 A/W 和 1.53×10^{14} Jones,外部量子效率最高达 9770%,在紫外光电探测领域具有广阔的应用前景。本研究采用的溶液法一步旋涂工艺和参数优化方案也可用于制备其他 AM_xI_y 类钙钛矿材料。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220569> 查看。

参考文献:

- [1] MENG G, YE Y, FAN L, *et al.* Recent progress of halide perovskite radiation detector materials. *J. Inorg. Mater.*, 2020, **35(11)**: 1203.
- [2] LI Z Q, Li, Z L, Shi Z F, *et al.* Facet-dependent, fast response, and broadband photodetector based on highly stable all-inorganic CsCu₂I₃ single crystal with 1D electronic structure. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30(28)**: 2002634.
- [3] WANG X, ZHANG T, LOU Y, *et al.* All-inorganic lead-free perovskites for optoelectronic applications. *Mater. Chem. Front.*, 2019, **3(3)**: 365.
- [4] BU H, HE C, XU Y, *et al.* Emerging new-generation detecting and sensing of metal halide perovskites. *Adv. Electron. Mater.*, 2022, **8(5)**: 2101204.
- [5] PERVEEN A, HUSSAIN S, XU Y, *et al.* Solution processed and highly efficient UV-photodetector based on CsPbBr₃ perovskite-polymer composite film. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2022, **426**: 113764.
- [6] ZHU T, SHEN L, ZHANG D, *et al.* Solution-processed ternary perovskite-organic broadband photodetectors with ultrahigh detectivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14(16)**: 18744.
- [7] YANG X, ZHONG S, WANG K, *et al.* Study of resistive switching and biodegradability in ultralow power memory device based on all-inorganic Ag/AgBi₂I₇/ITO structure. *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, **9(17)**: 2200237.

- [8] TURKEYVYCH I, KAZAOUI S, ITO E, *et al.* Photovoltaic rudorffites: lead-free silver bismuth halides alternative to hybrid lead halide perovskites. *ChemSusChem*, 2017, **10(19)**: 3754.
- [9] LI Z Q, LIU X Y, ZUO C L, *et al.* Supersaturation-controlled growth of monolithically integrated lead-free halide perovskite single-crystalline thin film for high-sensitivity photodetectors. *Adv. Mater.*, 2021, **33(41)**: 2103010.
- [10] WANG J, LI Y, MA L, *et al.* Air-stabilized lead-free hexagonal Cs₃Bi₂I₉ nanocrystals for ultrahigh-performance optical detection. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32(30)**: 2203072.
- [11] PREMKUMAR S, LIU D, ZHANG Y, *et al.* Stable lead-free silver bismuth iodide perovskite quantum dots for UV photodetection. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3(9)**: 9141.
- [12] KIM Y, YANG Z, JAIN A, *et al.* Pure cubic-phase hybrid iodobismuthates AgBi₂I₇ for thin-film photovoltaics. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55(33)**: 9586.
- [13] KULKARNI A, JENA A K, IKEGAMI M, *et al.* Performance enhancement of AgBi₂I₇ solar cells by modulating a solvent-mediated adduct and tuning remnant BiI₃ in one-step crystallization. *Chem. Comm.*, 2019, **55(28)**: 4031.
- [14] IYODA F, NISHIKUBO R, WAKAMIYA A, *et al.* Ag-(Bi, Sb, In, Ga)-I solar cells: impacts of elemental composition and additives on the charge carrier dynamics and crystal structures. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3(9)**: 8224.
- [15] SEO Y, HA S R, YOON S, *et al.* Dynamic casting in combination with ramped annealing process for implementation of inverted planar Ag₃BiI₆ rudorffite solar cells. *J. Power Sources*, 2020, **453**: 227903.
- [16] SHAO Z P, LE MERCIER T, MADEC M B, *et al.* AgBi₂I₇ layers with controlled surface morphology for solar cells with improved charge collection. *Mater. Lett.*, 2018, **221**: 135.
- [17] JIN S Y, DONG-WON K. Optimization of bismuth-based inorganic thin films for eco-friendly, Pb-free perovskite solar cells. *J. Electr. Eng. Technol.*, 2018, **31(2)**: 117.
- [18] SHADABROO M S, ABDIZADEH H, SHABANI M, *et al.* Solvent engineering for controlled crystallization and growth of all-inorganic Pb-free rudorffite absorbers of perovskite solar cells. *Inorg. Chem.*, 2021, **60(15)**: 11110.
- [19] ABDUL AMIR H A A, FAKHRI M A, ALWAHIB A A, *et al.* Synthesis of gallium nitride nanostructure using pulsed laser ablation in liquid for photoelectric detector. *Mater. Sci. Semicond. Process*, 2022, **150**: 106911.
- [20] ZHANG M, LUO Q, SHENG C, *et al.* Space-confined growth of large-mismatch CsPb(Br_xCl_{1-x})₃/GaN heterostructures with tunable band alignments and optical properties. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, **9(18)**: 4661.
- [21] SONG W, CHEN J, LI Z L, *et al.* Self-powered MXene/GaN van der Waals heterojunction ultraviolet photodiodes with superhigh efficiency and stable current outputs. *Adv. Mater.*, 2021, **33(27)**: 2101059.
- [22] MASHADIEVA L F, ALIEV Z S, SHEVELKOV A V, *et al.* Experimental investigation of the Ag-Bi-I ternary system and thermodynamic properties of the ternary phases. *J. Alloys Compd.*, 2013, **551**: 512.
- [23] ZHANG Z M, FANG X S. Preparation and photodetection property of ZnO nanorods/ZnCo₂O₄ nanoplates heterojunction. *J. Inorg. Mater.*, 2019, **34(9)**: 991.
- [24] XUE X, LU C, LUO M, *et al.* Type-I SnSe₂/ZnS heterostructure improving photoelectrochemical photodetection and water splitting. *Sci. China Mater.*, 2022, **66(1)**: 127.

补充材料

溶液法制备 AgBi_2I_7 薄膜及其光电探测性能研究

胡盈¹, 李自清², 方晓生^{1,2}

(复旦大学 1. 材料科学系, 聚合物分子工程国家重点实验室; 2. 光电研究院, 上海市智能光电与感知前沿科学研究中心, 上海 200433)

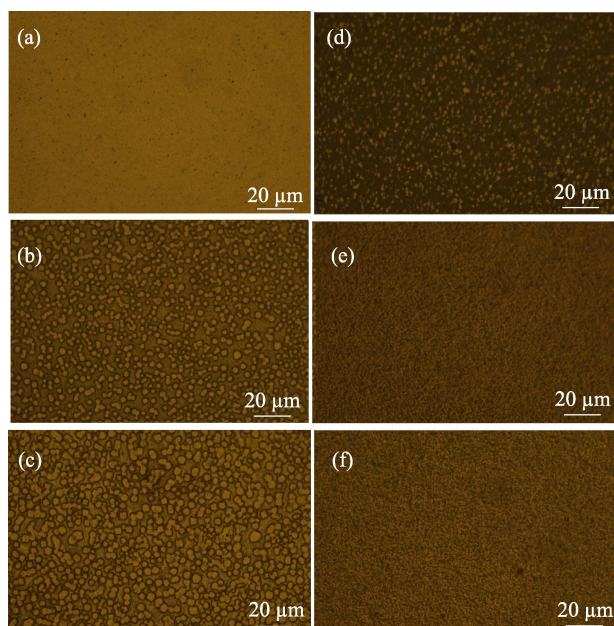


图 S1 AgBi_2I_7 薄膜的光学显微镜照片

Fig. S1 Optical micrographs of AgBi_2I_7 thin films

(a) ABI-B10; (b) ABI-B14; (c) ABI-B18; (d) ABI-D14; (e) ABI-D16; (f) ABI-D18

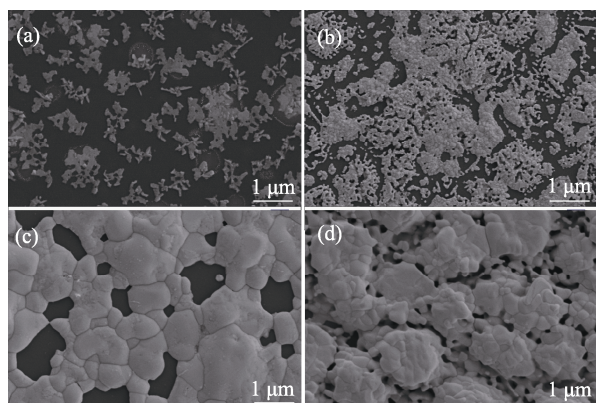


图 S2 AgBi_2I_7 薄膜的 SEM 照片

Fig. S2 SEM images of AgBi_2I_7 thin films

(a) ABI-D14; (b) ABI-D18; (c) ABI-B10; (d) ABI-B18

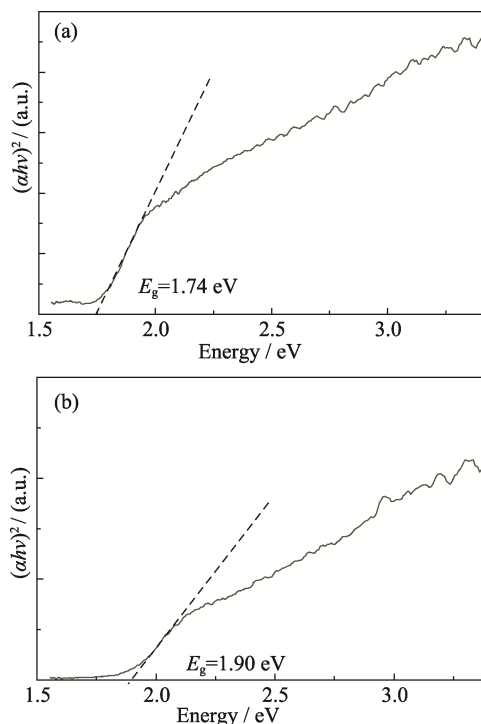


图 S3 (a) ABI-B14 和 (b) ABI-D16 的 Tauc 图谱

Fig. S3 Tauc plots of (a) ABI-B14 and (b) ABI-D16

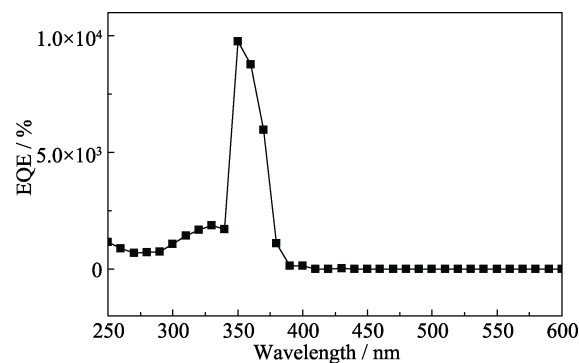


图 S4 $\text{AgBi}_2\text{I}_7/\text{GaN}$ 器件的 EQE 图谱

Fig. S4 EQE of $\text{AgBi}_2\text{I}_7/\text{GaN}$ heterojunctions

表 S1 典型无铅钙钛矿光电探测器光电性能总结

Table S1 Summary of optoelectronic performances of typical lead-free perovskite photodetectors

Photodetector	Light/nm	On/Off ratio	Responsivity/($\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$)	Detectivity /Jones	Ref.
Ag-AgBi ₂ I ₇ -GaN-Ag	350	8.7×10^5	27.51	1.53×10^{14}	This work
Graphene-Cs ₃ Bi ₂ I ₉ -p-Si	650	$>10^2$	23.6	1.75×10^{13}	[1]
In-GaN-Cs ₂ AgBiBr ₆ -NiO-Au	365	1.16×10^3	0.33	3.28×10^{11}	[2]
ITO-SnO ₂ -CsBi ₃ I ₁₀ -Au	650	2.33×10^5	0.2	1.8×10^{13}	[3]
Graphene-CsSnI ₃ -SnO ₂ -ITO	405	10^4	0.237	1.18×10^{12}	[4]
FTO-SnO ₂ -Ag ₂ BiI ₅ -carbon	473	6.25×10^5	0.3	5.3×10^{12}	[5]
ITO-SnO ₂ -Cs ₃ Bi ₂ I ₉ -PTAA-Au-ITO	405	5.7×10^3	0.052	$>10^{12}$	[6]
Au-CsCu ₂ I ₃ /GaN-In	325	1.1×10^4	0.37	1.83×10^{13}	[7]
Au-Cs ₃ Sb ₂ I ₉ -Au	450	5.5×10^3	0.446	1.27×10^{11}	[8]

参考文献:

- [1] WANG J, LI Y, MA L, *et al.* Air-stabilized lead-free hexagonal Cs₃Bi₂I₉ nanocrystals for ultrahigh-performance optical detection. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32(30)**: 2203072.
- [2] YIN S, CHENG Y, LI Y, *et al.* Self-powered ultraviolet-blue photodetector based on GaN/double halide perovskite/NiO heterostructure. *J. Mater. Sci.*, 2021, **56(24)**: 13633.
- [3] HAO D, LIU D, SHEN Y, *et al.* Air-stable self-powered photodetectors based on lead-free CsBi₃I₁₀/SnO₂ heterojunction for weak light detection. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31(21)**: 2100773.
- [4] GAO Z, ZHOU H, DONG K, *et al.* Defect passivation on lead-free CsSnI₃ perovskite nanowires enables high-performance photodetectors with ultra-high stability. *Nanomicro Lett.*, 2022, **14(1)**: 215.
- [5] SHUANG Z, ZHOU H, WU D, *et al.* High-performance Ag₂BiI₅ Pb-free perovskite photodetector. *Photonics Res.*, 2022, **10(8)**: 1886.
- [6] DONG K, ZHOU H, XIAO M, *et al.* Semi-transparent, high-performance lead-free Cs₃Bi₂I₉ single crystal self-driven photodetector. *Appl. Phys. Lett.*, 2022, **120(19)**: 191102.
- [7] ZOU C, LIU Q, CHEN K, *et al.* A high-performance polarization-sensitive and stable self-powered UV photodetector based on a dendritic crystal lead-free metal-halide CsCu₂I₃/GaN heterostructure. *Mater. Horizons*, 2022, **9(5)**: 1479.
- [8] LAI Z, MENG Y, WANG F, *et al.* Direct drop-casting synthesis of all-inorganic lead and lead-free halide perovskite microcrystals for high-performance photodetectors. *Nano Res.*, 2022, **15(4)**: 3621.