

# 基于二维钙钛矿(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>的光电探测器

蔡凯, 靳志文

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

**摘要:** 二维(2D)钙钛矿以其固有的量子阱结构、较大的激子结合能和良好的稳定性, 在光电应用领域中具有广阔的前景。然而, 提高二维钙钛矿薄膜质量、降低成本并简化制备工艺仍然面临巨大的挑战。本工作在低退火温度(80 °C)且无需其他特殊处理的条件下, 采用溶液法制备高质量二维钙钛矿(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>薄膜, 并进一步制备了光电探测器。结果表明, 这种光电探测器有较低的暗电流( $10^{-11}$  A), 在 450 nm 光照下具有良好的响应度( $107 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$ )、较高的探测率( $2.05\times 10^{12}$  Jones)和快速响应时间(250  $\mu\text{s}$ /330  $\mu\text{s}$ )。持续控制光照 1200 s 后, 器件可以保持 95%的光电流。此外, 器件静置 30 d 后光电流几乎保持不变。本研究为开发稳定和高性能光电器件提供了良好的途径。

**关键词:** 二维钙钛矿; (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>; 光电探测器; 低需求制备

中图分类号: O475 文献标志码: A

## Photodetector Based on Two-dimensional Perovskite (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>

CAI Kai, JIN Zhiwen

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Two-dimensional (2D) perovskite displays great potential in optoelectronic applications due to its inherent quantum well structure, large exciton binding energy and good stability. However, facile preparation of high-quality 2D perovskite films with low cost remains a huge challenge. In this work, high-quality two-dimensional perovskite (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> films were prepared by solution method at low annealing temperature(80 °C) without other special treatments, and further applied in the field of photodetectors. The results show that this photodetector possessed a low dark current ( $10^{-11}$  A), good responsiveness illuminated at a wavelength of 450 nm ( $107 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$ ), high detection rate ( $2.05\times 10^{12}$  Jones) and fast response time (250  $\mu\text{s}$ /330  $\mu\text{s}$ ). After 1200 s continuous illumination, the device maintains 95% initial photocurrent. In addition, the photocurrent remains almost unchanged after storage for 30 d. This work provides promising strategy to develop stable and high-performance optoelectronic devices.

**Key words:** two-dimensional perovskite; (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>; photodetector; low demand preparation

收稿日期: 2023-01-29; 收到修改稿日期: 2023-04-11; 网络出版日期: 2023-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(22279049, 52261145692, 12247101, 62174093); 中央高校基础研究基金(lzujbky-2021-it31, lzujbky-2021-ct15, lzujbky-2021-sp69)

National Natural Science Foundation of China (22279049, 52261145692, 12247101, 62174093); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (lzujbky-2021-it31, lzujbky-2021-ct15, lzujbky-2021-sp69)

作者简介: 蔡凯(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: caik20@lzu.edu.cn

CAI Kai (1998-), male, Master candidate. E-mail: caik20@lzu.edu.cn

通信作者: 靳志文, 教授. E-mail: jinzw@lzu.edu.cn

JIN Zhiwen, professor. E-mail: jinzw@lzu.edu.cn

光探测器根据所产生的载流子的利用方式可以分为光电导型与光伏型<sup>[1]</sup>, 其中光电导型可以根据载流子传输方式分为水平结构与垂直结构<sup>[2-3]</sup>。光探测器可以将入射光子转换为电信号, 在环境监测、空间探测、生物和图像传感领域应用广泛<sup>[4-5]</sup>。钙钛矿材料具有极高的光吸收系数、带隙可调性、较长的载流子寿命和扩散长度等优点, 且成本低、易加工, 在光电应用领域中具有广阔的发展空间<sup>[6-8]</sup>。但是, 钙钛矿材料面临室内环境下稳定性差的问题, 这限制了其进一步发展<sup>[9-10]</sup>。相比之下, 二维钙钛矿(2D PVK)材料具有更好的热稳定性、化学稳定性以及环境稳定性<sup>[11-12]</sup>, 更适合商业化应用<sup>[13-14]</sup>。

在层状二维钙钛矿中, 二维卤化铅八面体  $[\text{PbX}_6]^{4-}$  被有机分子分离, 沿垂直方向在范德华力作用下堆积形成堆叠层。首先, 相比于 3D, 2D 在室温下激子结合能可达到数百 MeV, 由于量子限制效应, 2D PVK 表现出较强的激子特性<sup>[15]</sup>。这些光电性质可以增强光学非线性<sup>[16]</sup>, 提高光致发光量子产率。(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 作为一种常见的 2D PVK, 于二十世纪九十年代初问世<sup>[17]</sup>, 具有 200 MeV 的高激子结合能和约 2.36 eV 的大带隙, 激子特性明显<sup>[18]</sup>。其次, 2D 具备有机阳离子的疏水性、高度一致的取向和致密的填充特性<sup>[19-22]</sup>, 可以提高 PVK 表面的耐湿性, 降低晶界密度, 具有良好的稳定性<sup>[23-24]</sup>。再者, 2D PVK 倾向于自主形成量子阱结构, 其中载流子主要集中在无机层<sup>[25]</sup>, 载流子收集是各向异性的, 导致层间输运受到限制<sup>[26]</sup>。因此, 2D PVK 更适用于水平结构的光电探测器, 有利于其收集光生载流子。但水平结构器件电极间距较大, 需要高工作电压维持其较高的增益, 而这由 PVK 薄膜质量直接决定, 因为在长距离传输过程中, 薄膜的缺陷更容易捕获载流子而加剧光电流的损失<sup>[27]</sup>。近年来发展的 2D 无晶界 PVK 单晶可以有效解决缺陷捕获载流子的问题<sup>[28]</sup>, 但生长单晶过程耗时, 且需要采用高温合成工艺<sup>[29]</sup>。溶液法成本低、工艺简单, 可用于制备 PVK 薄膜<sup>[30]</sup>。如果使用溶液法制备 3D PVK 薄膜时, 必须引入高温退火来获得所需的 PVK 相<sup>[31]</sup>。此外, 为了提高结晶度并减少缺陷<sup>[32-33]</sup>, 往往需要进行添加剂掺杂<sup>[34]</sup>、反溶剂处理<sup>[35]</sup>和蒸汽处理<sup>[36]</sup>等特殊处理。这些方法不适于大规模生产, 因此, 寻找一种简单和低成本的方法来获得高结晶度、高质量的 PVK 薄膜是当前亟需解决的问题。

本工作以 2-苯基乙胺氢碘酸盐(PEAI)和碘化铅(PbI<sub>2</sub>)为原料, 利用溶液法在低退火温度(80 °C)条件下、无需特殊处理即可得到高结晶度高质量

2D(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜, 制备水平光电导型光电探测器, 并系统表征钙钛矿薄膜的结构、形貌和光学性质, 以及光电器件的性能和稳定性。

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂

2-苯基乙胺(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, 99%, Alfa Aesar)溶液、氢碘酸(HI, 45%, 科隆化学)、碘化铅(PbI<sub>2</sub>, 99.99985%, Alfa Aesar)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 99.9%, Innochem), 所有试剂均可直接使用, 无需进一步纯化。

### 1.2 PEA I 粉末的合成

将摩尔比为 1 : 1 的 2-苯基乙胺溶液和氢碘酸溶液加入 50 mL 的圆底烧瓶, 在 0 °C 冰水浴中搅拌反应 4 h, 旋蒸至溶剂完全挥发, 再将得到的白色粉末用无水乙醚洗涤三次, 最后将产物置于 40 °C 真空干燥烘箱干燥 24 h。

### 1.3 前驱体溶液的制备

在氮气手套箱(CO<sub>2</sub><0.01 μL/L, C<sub>H<sub>2</sub>O</sub><0.01 μL/L)中, 将 1.2 mmol 的 PEA I 和 0.6 mmol 的 PbI<sub>2</sub> 粉末溶解在 1 mL 的 DMF 中, 在室温(23±0.5) °C 下搅拌 6 h 得到(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 前驱体溶液。

### 1.4 光电器件的制备

2D (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 光探测器的器件结构和制备流程如图 1(a, b)所示。首先, 在旋涂工艺之前, 使用 75%乙醇擦拭裁剪好的 2 cm×2 cm 的玻璃, 分别在 75%乙醇、异丙醇和 75%乙醇中超声清洗 15 min, 干燥空气吹干后, 使用氧等离子体处理 5 min, 以提高亲水性。然后通过蒸镀机采用叉指电极模板热蒸发 20 nm 厚度的 Cu, 得到沟道长度为 75 μm、宽度为 7000 μm 的叉指电极。最后旋涂前驱体溶液, 在滴加前驱体溶液之前, 在玻璃基板上滴加 100 μL DMF, 5000 r/min 旋涂 30 s, 以去除多余的溶液。在 80 °C 的热台预热 2 min 后, 将 75 μL (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 前驱体溶液滴加到玻璃基板上, 采用相同的工艺进行旋涂, 最后在 80 °C 的热台上退火 5 min, 得到 2D (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜(图 S1(a))。

### 1.5 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD, Bruker D2 PHASER, CuKα)分析(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜结晶性和晶体结构。采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, 日立 S-4800)表征薄膜和材料的表面形貌。用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,

岛津 UV-2600 型)和荧光光谱仪(Photoluminescence, PL, Pico Quant FluoTime 300)表征样品的光学性能。采用 Keithley 2636B 系列系统数字源表测试器件的光电性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 2D (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜的物理性能

采用扫描电子显微镜测试 2D (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜的表面形态, 如所示。高温退火(200 °C)后, 薄膜表面(图 S1(b))有明显的针孔以及裂缝, 表面缺陷形成的非辐射复合中心不利于器件光电性能。相反, 低温退火(80 °C)获得了平整的薄膜(图 1(c))。优化退火温度可以获得没有针孔和裂纹的高结晶度薄膜, 有助于分离光激发载流子, 并且可以促进载流子传输和抑制噪声电流。这主要是因为 2D (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜形成能比较低, 生长温度处于比较低的范围<sup>[35]</sup>。此外, 图 S2 能量色散 X 射线光谱(EDS)中元素 N、Pb 和 I 分布均匀, 说明预旋涂 DMF 可以改善衬底附着性, 有利于均匀成膜。

图 2(a)为典型的(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜的 X 射线衍射谱图, 其包含一系列明确的周期性分布的衍射峰, 与(00*h*)(*h*=4, 6, 8…)晶面相对应<sup>[29]</sup>, 说明薄膜具有

较高的结晶度。图 S3 中 DMF 预旋涂处理的 (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜的 XRD 谱图基本没有变化, 说明预旋涂不会影响钙钛矿的形成过程。图 2(b)中 (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 晶体的基本结构单元为经典的二维钙钛矿结构, 两层绝缘的 PEA<sup>+</sup>将[PbX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>无机层分开, 有机阳离子层与无机层通过微弱的范德瓦尔斯力彼此相连。(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜的吸收光谱(图 2(c))中, 唯一的 516 nm 左右的吸收峰来自 PbI<sub>4</sub> 量子阱中的激子,

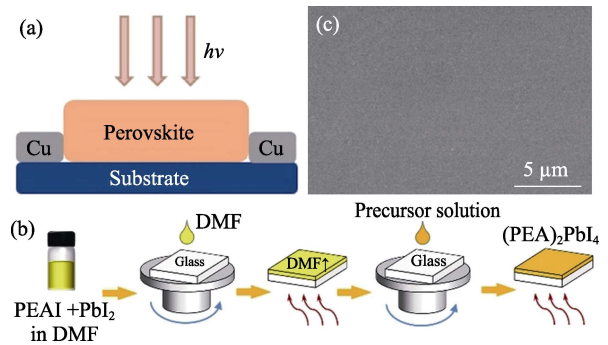


图 1 (a)在玻璃衬底上制备的光电探测器器件结构, (b) (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜制备工艺示意图和(c) 80 °C 退火后(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜的 SEM 照片

Fig. 1 (a) Structure of the photodetector device prepared on a glass substrate, (b) schematic diagram of preparation process for the (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> thin film, and (c) SEM image of the (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> thin film after being annealed at 80 °C

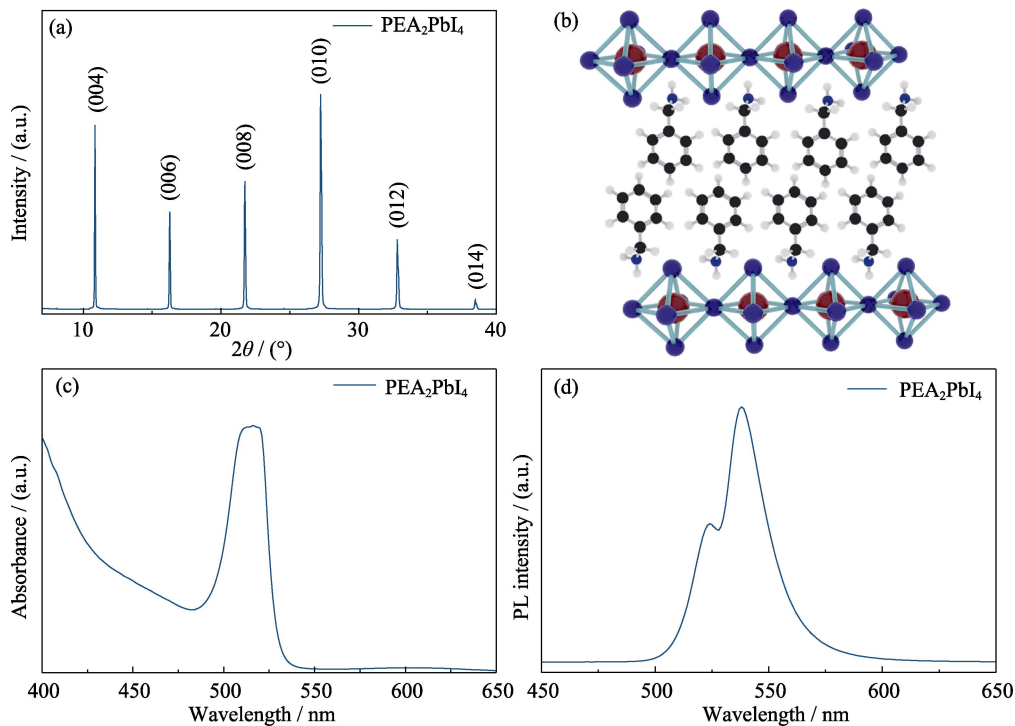


图 2 (a)典型的(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜的 XRD 谱图; (b)二维层状(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 的晶体结构; (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜的(c)UV-Vis 吸收谱图和(d)PL 光谱

Fig. 2 (a) XRD pattern of a typical (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> film, (b) crystal structure of two-dimensional layered (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, and (c) UV-Vis absorption and (d) PL spectra of (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> film

这说明衬底以及预旋涂 DMF 都不会影响薄膜的光吸收性能, 吸收截止边在 530 nm 附近。基于吸收光谱绘制  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜的 Tauc 图(图 S4), 可以计算得到相关的光学带隙为 2.357 eV。如图 2(d)所示, 薄膜具有两个 PL 峰, 分别在 524 和 536 nm。此外, 吸收光谱显示出带边截断, 没有吸收尾, 表明通过简单的旋涂工艺制备的  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜具有较低的缺陷态密度。

## 2.2 2D $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 光电探测器的光电性能

水平光电导型器件与垂直型不同的是: 水平器件电极之间距离较大, 需要施加较高的电压来维持增益<sup>[37-38]</sup>, 但高电压会造成更大的暗电流, 从而直接影响到器件性能<sup>[39-41]</sup>。含有大量有机阳离子的二维钙钛矿可以有效地抑制缺陷, 降低暗电流<sup>[42-44]</sup>。图 3(a, b)为器件在暗态下的性能, 从图 3(a)中可以看出, 当施加电压增加时, 暗电流从初始的~6 pA 上升至~53 pA。即使在高电压下, 暗电流仍旧能保持在  $10^{-11}$  A 的数量级, 这充分证明成功制备了  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  高质量薄膜, 缺陷得到有效抑制。此外, 最终暗电流不会随时间变化, 一直稳定在一个特定的区间内, 如图 3(b)所示。图 3(c, d)主要说明器件对不同波长光的选择性。图 3(c)是在黑暗下以及不

同波长光照下的电流-电压( $I$ - $V$ )曲线, 在光强恒定的条件下, 随着施加电压增大, 光电流快速增大, 说明器件的光响应灵敏度高。重要的是, 该器件对 450 nm 光的灵敏度明显高于其他两个波长, 这是该器件对不同波长光响应表现出的独特性质。此外, 开关光照下器件电流随时间变化的测试结果如图 3(d)所示, 器件的光响应快速、灵敏, 显示出良好的稳定性和可重复性。在固定功率密度为  $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  的 365、450 和 550 nm 的光照下, 光电流分别增大到 30.6、68.8 和 23.2 nA, 波长为 450 nm 的光响应最佳, 这与图 3(c)的结果吻合。

图 4(a, b)系统研究了器件对 450 nm 波长的光响应随光强的变化规律。图 4(a)为  $0.4\sim 17.7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  光强范围内的  $I$ - $V$  特性。在不同光强度下,  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜器件始终表现出典型的欧姆接触。此外, 随着光强增大, 光电流显著增强, 这表明大量光子在器件中产生了更多电子空穴对。图 4(b)显示器件具有良好的开关特性, 上升沿和下降沿尖锐, 表明响应速度快。当光强达到  $17.7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 光电流达到  $0.31 \mu\text{A}$ , 计算所得开关比达到 5849, 与报道的同类型器件的数值相当<sup>[45-46]</sup>。根据不同光强的  $I$ - $t$  曲线, 绘制了光电流密度( $J$ )与光强( $P$ )的拟

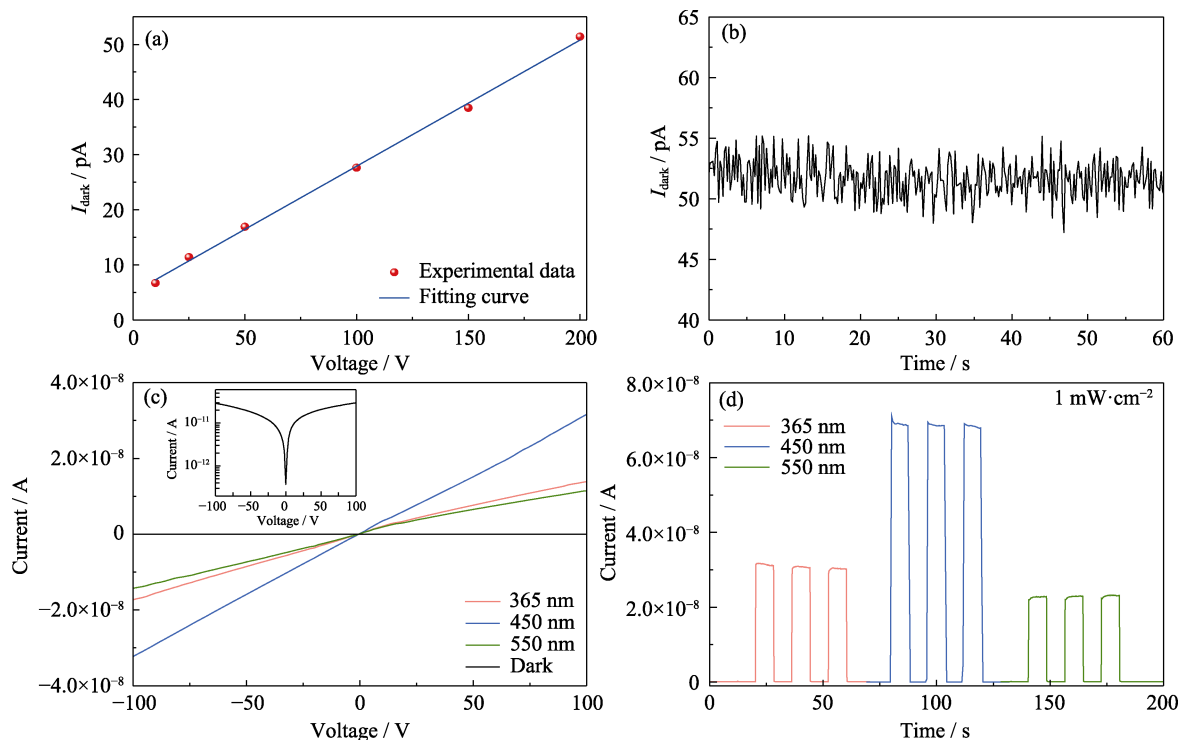


图 3  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  光电探测器的(a)暗电流随施加电压的变化曲线, (b)在暗态下暗电流随时间的变化曲线, 在  $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$  光功率密度、不同波长光照下的(c)  $I$ - $V$  曲线和(d)  $I$ - $t$  曲线

Fig. 3 (a) Dark current versus applied voltage, (b) dark current versus time in the dark state, (c)  $I$ - $V$  curves, and (d)  $I$ - $t$  curves illuminated at different wavelengths with  $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$  for  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  photodetector

Colorful figures are available on website

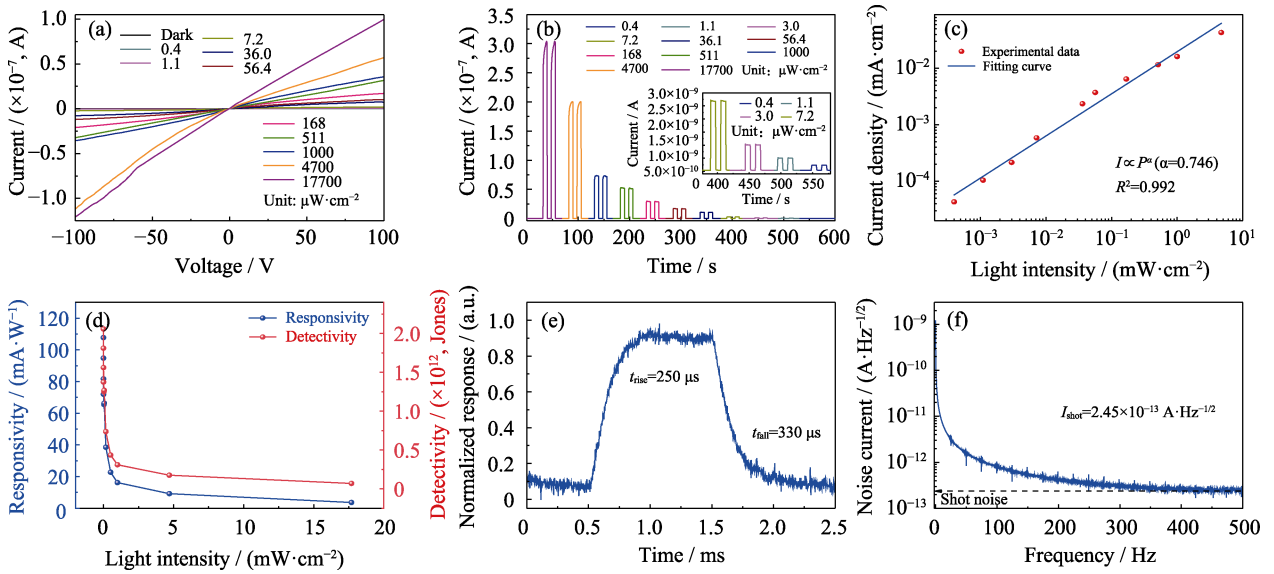


图 4  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  光电探测器在 450 nm 不同光强照射下(a)  $I$ - $V$  曲线和(b)  $I$ - $t$  曲线, (c)在 450 nm 光照下光电流与光强的拟合直线, (d)在不同光强下的响应度和探测率, (e)响应时间和(f)在不同测试频率下的噪声电流

Fig. 4 (a)  $I$ - $V$  and (b)  $I$ - $t$  curves illuminated at 450 nm with different light intensities, (c) fitted line of photocurrent vs. light intensity illuminated at 450 nm, (d) responsivities and detectivities at different light intensities, (e) response time and (f) noise currents tested at different frequencies for  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  photodetector

Colorful figures are available on website

合直线, 如图 4(c)所示。 $J$  与  $P$  的对应关系遵循如下规律:

$$J \propto P^\alpha \quad (1)$$

其中,  $J$  为光电流密度,  $P$  为光强。通过拟合  $J$ - $P$  曲线, 得到  $\alpha=0.746$ 。 $\alpha$  接近于 1, 表明制备的 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜质量高, 缺陷态密度相对较低。

响应度( $R$ )和探测率( $D^*$ )作为评价光电探测器性能的关键参数, 可以根据以下公式计算,

$$R = \frac{I_{\text{light}} - I_{\text{dark}}}{P_{\text{in}} S} \quad (2)$$

$$D^* = \frac{R\sqrt{S}}{\sqrt{2qI_{\text{dark}}}} \quad (3)$$

其中,  $I_{\text{light}}$  是光照下的电流(A),  $I_{\text{dark}}$  是暗电流(A),  $P_{\text{in}}$  是激光的入射功率密度( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ),  $S$  是有效感光面积( $\text{cm}^2$ )。图 4(d)给出了不同强度 450 nm 光照射下的  $R$  和  $D^*$ , 在较低光强( $0.4 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )光照下,  $R$  和  $D^*$  随着入射光强的增加而减小,  $R$  和  $D^*$  最高达到  $107 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$  和  $2.05 \times 10^{12} \text{ Jones}$ , 优于已有报道<sup>[34]</sup>, 说明制备的 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜具有低缺陷态密度。响应时间也是评价光电探测器性能的重要参数, 图 4(e) 是 2D  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  光电探测器的响应时间, 主要与光生载流子的提取有关。在 450 nm 的光照下, 该器件的上升时间( $t_{\text{rise}}$ )和下降时间( $t_{\text{fall}}$ )分别为 250 和 330  $\mu\text{s}$ , 响应速度快表明该器件有应用于实时探测

的潜力。随后测试了平稳状态下的暗电流, 通过对暗电流进行快速傅里叶变换(FFT), 得到噪声谱密度函数。在图 4(f)中看出,  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜器件的噪声截止电流  $I_{\text{shot}}$  为  $2.45 \times 10^{-13} \text{ A}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ 。噪声电流如此低可以归因于制备得到了高质量薄膜, 薄膜质量越高表面缺陷越少, 传输过程中的载流子散射显著减弱。电荷载流子迁移率( $\mu$ )和电荷载流子寿命( $\tau$ )的乘积决定了每单位电场的平均载流子漂移距离, 进而影响光电探测器在给定电场下的电荷收集效率。通过光电探测器在 450 nm 照明下的  $I$ - $V$  响应来测量  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜器件的  $\mu\tau$  乘积。测量的光电流符合 Hecht 方程:

$$I = \frac{I_0 \mu \tau V}{L^2} \frac{1 - \exp\left(-\frac{L^2}{\mu \tau V}\right)}{1 + \frac{Ls}{V\mu}} \quad (4)$$

其中,  $I_0$  是饱和光电流(A),  $L$  是电极间距(cm),  $V$  是施加的电压(V),  $s$  是载流子在器件表面被复合的概率( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )。测得的光电流曲线如图 S5 所示。 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜器件的  $\mu\tau$  乘积为  $1.14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}$ 。此外, 实验还制备了上电极器件(先旋涂薄膜后蒸镀电极), 并与本研究中的下电极器件(与前者相反)进行对比。如图 S6 所示, 上电极器件的暗电流较大, 光电流也有所减小, 可能源于电极收集光电子受到阻碍以及感光面积减小。

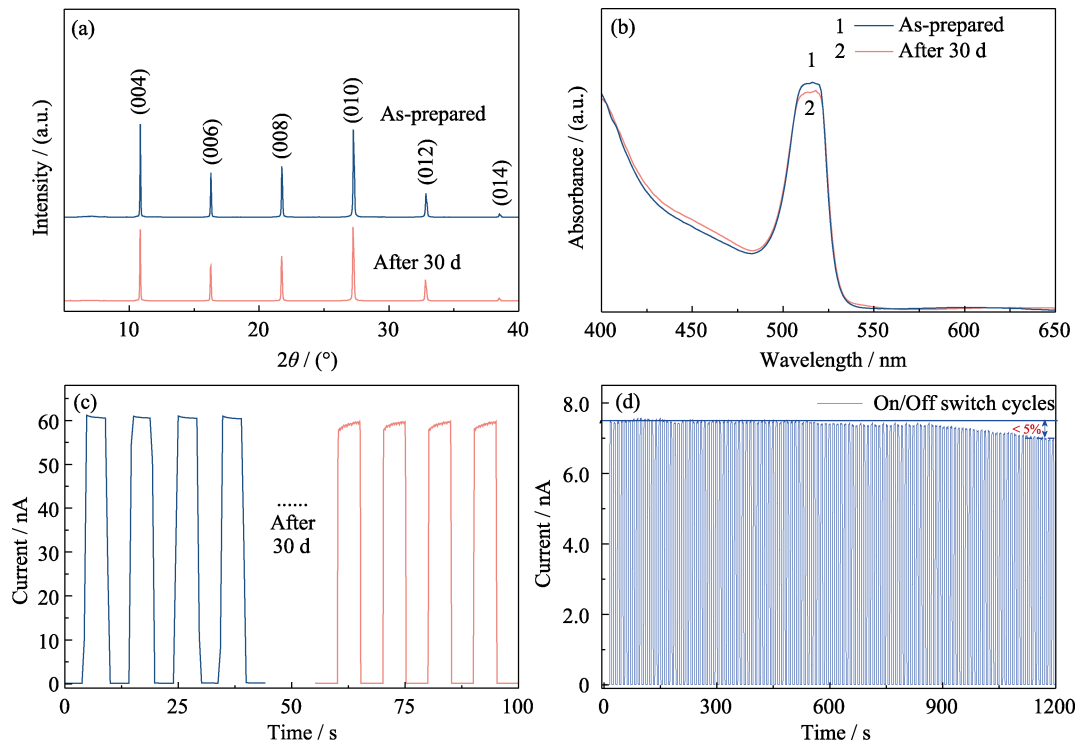


图 5 (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜和(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 光电探测器的稳定性

Fig. 5 Stability of the 2D (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> film and photodetector

(a) XRD patterns and (b) UV-Vis absorption spectra of (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> films before and after laid in the dark and N<sub>2</sub> atmosphere for 1 m; (c) *I-t* curves of (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> photodetectors illuminated at 0.5 mW·cm<sup>-2</sup> before and after 30 d; (d) *I-t* curves of the device under continuous illumination of 1200 s

### 2.3 2D (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 光电探测器的稳定性

为了研究(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜光电探测器的稳定性,将样品置于黑暗环境的氮气氛围下放置 30 d, 放置前后分别进行 XRD、紫外-可见光吸收和光响应测试。如图 5(a~c)所示, 30 d 前后 XRD 谱图和紫外-可见光吸收光谱图均无明显变化, 暗电流和在 0.5 mW·cm<sup>-2</sup> 光照下的光电流几乎保持不变, 这说明钙钛矿薄膜的稳定性高, 器件受周围环境影响较小。此外, 在室温空气环境中固定开关光照, 对器件进行 *I-t* 循环测试(图 5(d)), 连续运行 1200 s 后, 光电流仍能保持 95%以上, 表明器件具有良好的稳定性, 这对实际应用有重要意义。

## 3 结论

综上所述, 本研究报道了一种制备方法简易、成本低的高质量(PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜以及相应的水平光电导型光探测器。光电探测器具有较低的暗电流(10<sup>-11</sup> A), 在 450 nm 光照下具有良好的响应度(107 mA·W<sup>-1</sup>)、较高的探测率(2.05×10<sup>12</sup> Jones)和快速响应时间(250 μs/330 μs)。持续控制光照 1200 s 后, 器件可以保持 95%的光电流。此外, 器件静置 30 d 后光电流几乎保持不变。该器件在高灵敏度光电应

用中具有巨大潜力。

### 补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230045> 查看。

### 参考文献:

- [1] GU H, CHEN S C, ZHENG Q. Emerging perovskite materials with different nanostructures for photodetectors. *Advanced Optical Materials*, 2020, **9(5)**: 2001637.
- [2] CAI W, LI H, LI M, *et al.* Opportunities and challenges of inorganic perovskites in high-performance photodetectors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, **54(29)**: 293002.
- [3] LAUERSDORF N, HUANG J. Perovskites Enabled Highly Sensitive and Fast Photodetectors. *Perovskite Photovoltaics and Optoelectronics: From Fundamentals to Advanced Applications*. San Francisco: WILEY, 2022: 383–409.
- [4] LI C, MA Y, XIAO Y, *et al.* Advances in perovskite photodetectors. *InfoMat*, 2020, **2(6)**: 1247.
- [5] XU Y, LI Y, PENG G, *et al.* Asymmetric metal halide film with suppressed leakage current for high sensitive X-ray detection and imaging. *IEEE Electron Device Letters*, 2022, **43(10)**: 1709.
- [6] TIAN X, ZHANG Y, ZHENG R, *et al.* Two-dimensional organic-inorganic hybrid Ruddlesden-Popper perovskite materials: preparation, enhanced stability, and applications in photodetection. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, **4(5)**: 2087.

- [7] LEI Y, LI Y, JIN Z. Photon energy loss and management in perovskite solar cells. *Energy Reviews*, 2022, **1(1)**: 100003.
- [8] WANG F, HAN Y, DUAN D, *et al.* Recent progress of scalable perovskite solar cells and modules. *Energy Reviews*, 2022, **1(2)**: 100010.
- [9] YANG H, CUI C. Impact of isomers on the photovoltaic properties of polymerized small-molecule acceptors. *Energy Reviews*, 2022, **1(2)**: 100008.
- [10] LI B, LI Z, WU X, *et al.* Interface functionalization in inverted perovskite solar cells: from material perspective. *Nano Research Energy*, 2022, **1**: e9120011.
- [11] GUAN H, LEI Y, WU Q, *et al.* An interface co-modification strategy for improving the efficiency and stability of CsPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, **5(11)**: 13419.
- [12] LEI Y, PENG G, WANG H, *et al.* 2D Dion–Jacobson CsPbI<sub>3</sub> with enhanced interlayer coupling for stable and efficient photovoltaics. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, **9(31)**: 2201501.
- [13] GHOSH J, GIRI P K. Recent advances in perovskite/2D materials based hybrid photodetectors. *Journal of Physics: Materials*, 2021, **4(3)**: 032008.
- [14] SAFAEI J, WANG G. Progress and prospects of two-dimensional materials for membrane-based osmotic power generation. *Nano Research Energy*, 2022, **1**: e9120008.
- [15] HUANG T, ZHU Z, ZHAO C, *et al.* Enhancing two-dimensional perovskite photodetector performance through balancing carrier density and directional transport. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10(39)**: 21044.
- [16] TANAKA K, TAKAHASHI T, KONDO T, *et al.* Image charge effect on two-dimensional excitons in an inorganic-organic quantum-well crystal. *Physical Review B*, 2005, **71(4)**: 045312.
- [17] ERA M, HATTORI T, TAIRA T, *et al.* Self-organized growth of PbI<sub>2</sub>-based layered perovskite quantum well by dual-source vapor deposition. *Chemistry of Materials*, 1997, **9(1)**: 8.
- [18] YAO H, PENG G, LI Z, *et al.* Fine coverage and uniform phase distribution in 2D (PEA)<sub>2</sub>Cs<sub>3</sub>Pb<sub>4</sub>I<sub>13</sub> solar cells with a record efficiency beyond 15%. *Nano Energy*, 2022, **92**: 106790.
- [19] LEI Y, LI Z, WANG H, *et al.* Manipulate energy transport via fluorinated spacers towards record-efficiency 2D Dion–Jacobson CsPbI<sub>3</sub> solar cells. *Science Bulletin*, 2022, **67(13)**: 1352.
- [20] SHI C, LI Z, KANG K, *et al.* Fluorosubstitution boosting 2D Ruddlesden–Popper CsPbI<sub>3</sub> with high stability and efficiency. *Solar RRL*, 2022, **6(10)**: 2200694.
- [21] YAO H, LI Z, PENG G, *et al.* Novel PHA organic spacer increases interlayer interactions for high efficiency in 2D Ruddlesden–Popper CsPbI<sub>3</sub> solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(31)**: 35780.
- [22] YAO H, LI Z, SHI C, *et al.* A novel multiple-ring aromatic spacer based 2D Ruddlesden–Popper CsPbI<sub>3</sub> solar cell with record efficiency beyond 16%. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(35)**: 2205029.
- [23] CHI W, BANERJEE S K. Engineering strategies for two-dimensional perovskite solar cells. *Trends in Chemistry*, 2022, **4(11)**: 1005.
- [24] ZHAO X, LIU T, LOO Y L. Advancing 2D perovskites for efficient and stable solar cells: challenges and opportunities. *Advanced Materials*, 2022, **34(3)**: e2105849.
- [25] ZHUANG R, WANG X, MA W, *et al.* Highly sensitive X-ray detector made of layered perovskite-like (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> single crystal with anisotropic response. *Nature Photonics*, 2019, **13(9)**: 602.
- [26] LI H, SONG J, PAN W, *et al.* Sensitive and stable 2D perovskite single-crystal X-ray detectors enabled by a supramolecular anchor. *Advanced Materials*, 2020, **32(40)**: e2003790.
- [27] WANG H, KIM D H. Perovskite-based photodetectors: materials and devices. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46(17)**: 5204.
- [28] LI Z, HONG E, ZHANG X, *et al.* Perovskite-type 2D materials for high-performance photodetectors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, **13(5)**: 1215.
- [29] LIU Y, YE H, ZHANG Y, *et al.* Surface-tension-controlled crystallization for high-quality 2D perovskite single crystals for ultrahigh photodetection. *Matter*, 2019, **1(2)**: 465.
- [30] WANG Y, LIU Y, CAO S, *et al.* A review on solution-processed perovskite/organic hybrid photodetectors. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, **9(16)**: 5302.
- [31] ZHANG T, XU Q, XU F, *et al.* Spontaneous low-temperature crystallization of alpha-FAPbI<sub>3</sub> for highly efficient perovskite solar cells. *Science Bulletin*, 2019, **64(21)**: 1608.
- [32] CHU L, ZHAI S, AHMAD W, *et al.* High-performance large-area perovskite photovoltaic modules. *Nano Research Energy*, 2022, **1**: e9120024.
- [33] ZENG J, BI L, CHENG Y, *et al.* Self-assembled monolayer enabling improved buried interfaces in blade-coated perovskite solar cells for high efficiency and stability. *Nano Research Energy*, 2022, **1**: e9120004.
- [34] LI Y, KUANG D, GUO J, *et al.* Wavelength selective and cesium halides additive photodetectors based on two-dimensional perovskite: (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **904**: 163990.
- [35] YUE Y, LI M, LI H, *et al.* One-step anti-solvent associated method for high performance two-dimensional perovskite photodetectors fabrication at low temperature. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **441**: 135997.
- [36] CHIN S H, CHOI J W, WOO H C, *et al.* Realizing a highly luminescent perovskite thin film by controlling the grain size and crystallinity through solvent vapour annealing. *Nanoscale*, 2019, **11(13)**: 5861.
- [37] KWON K C, HONG K, VAN LE Q, *et al.* Inhibition of ion migration for reliable operation of organolead halide perovskite-based metal/semiconductor/metal broadband photodetectors. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26(23)**: 4213.
- [38] XIA H R, LI J, SUN W T, *et al.* Organohalide lead perovskite based photodetectors with much enhanced performance. *Chemical Communications*, 2014, **50(89)**: 13695.
- [39] LI G, WANG Y, HUANG L, *et al.* Research progress of high-sensitivity perovskite photodetectors: a review of photodetectors: noise, structure, and materials. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, **4(4)**: 1485.
- [40] LI F, YANG T, ZHENG R. Solution-processed perovskite crystals for electronics: moving forward. *Matter*, 2022, **5(6)**: 1700.
- [41] GANESH N, ASHAR A Z, PUROHIT S, *et al.* Visualization of carrier transport in lateral metal-perovskite-metal structures and its influence on device operation. *Physical Review Applied*, 2022, **17(2)**: 024060.
- [42] LIU X, WANG S, LONG P, *et al.* Polarization-driven self-powered photodetection in a single-phase biaxial hybrid perovskite ferroelectric. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58(41)**: 14504.
- [43] LI L, SUN Z, WANG P, *et al.* Tailored engineering of an unusual (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>Br<sub>10</sub> two-dimensional multilayered perovskite ferroelectric for a high-performance photodetector. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56(40)**: 12150.
- [44] POUND G M, SIMNAD M T, YANG L. Heterogeneous nucleation of crystals from vapor. *The Journal of Chemical Physics*, 1954, **22(7)**: 1215.
- [45] WANG Y, TANG Y, JIANG J, *et al.* Mixed-dimensional self-assembly organic-inorganic perovskite microcrystals for stable and efficient photodetectors. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8(16)**: 5399.
- [46] DONG K, ZHOU H, XIAO M, *et al.* Semi-transparent, high-performance lead-free Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> single crystal self-driven photodetector. *Applied Physics Letters*, 2022, **120(19)**: 191102.

补充材料:

基于二维钙钛矿 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 的光电探测器

蔡 凯, 靳志文

(兰州大学 物理科学与技术学院, 兰州 730000)

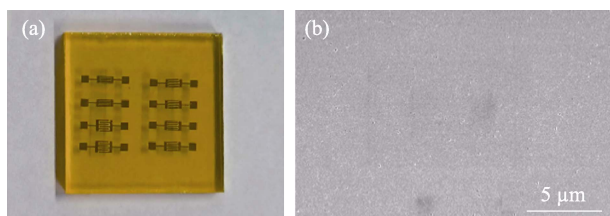


图 S1 (a)  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜光电探测器照片; (b) 200 °C 高温退火后的 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜的 SEM 照片

Fig. S1 (a) Picture of a photodetector based on  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  film; (b) SEM image of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  film after being annealed at high temperature(200 °C)

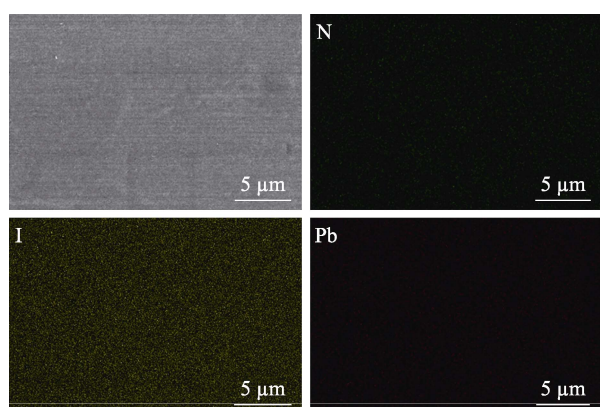


图 S2  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜的能量色散 X 射线(EDS)光谱图

Fig. S2 EDS mappings of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  thin film

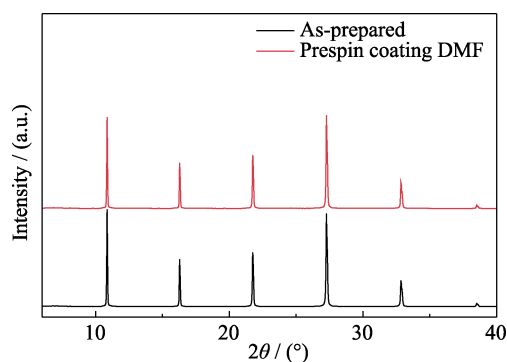


图 S3 未经过处理与经过 DMF 预旋涂处理的 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜的 XRD 谱图

Fig. S3 XRD patterns of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  without and with DMF treatment before spin-coating

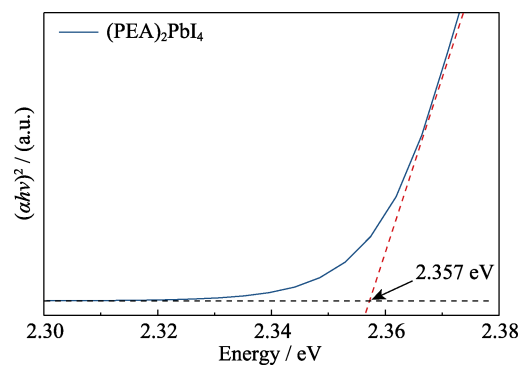


图 S4  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜的 Tauc 图, 光学带隙为 2.357 eV

Fig. S4 Tauc plot of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  film with an optical band gap of 2.357 eV

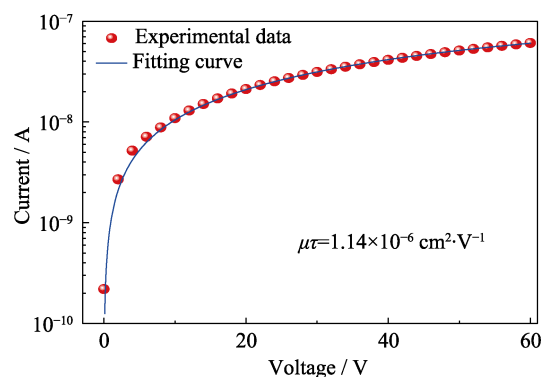


图 S5  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  薄膜的偏压依赖性光电导

Fig. S5 Bias-dependent photoconductivity of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$

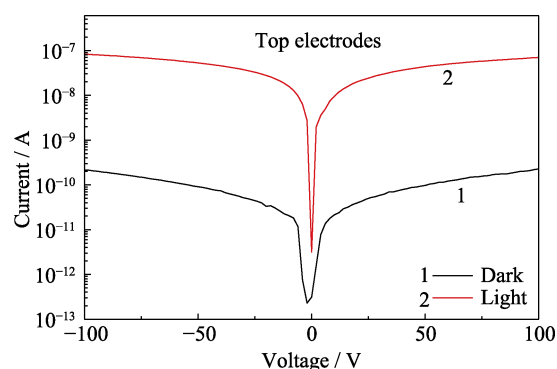


图 S6 上电极光电探测器在光暗态下的  $I-V$  曲线

Fig. S6  $I-V$  curves of photodetector with up-electrode in the light-dark state