物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society

Institute of Physics, CAS

双配体策略制备大气环境下性能稳定的$CsPbIBr_2$光电探测器

胡紫婷 舒鑫 王香 李跃 徐闰 洪峰 马忠权 蒋最敏 徐飞

Air-stable $CsPbIBr_2$ photodetector via dual-ligand-assisted solution strategy

Hu Zi-Ting Shu Xin Wang Xiang Li Yue Xu Run Hong Feng Ma Zhong-Quan Jiang Zui-Min Xu Fei

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 116801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212143

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20212143

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于石墨烯-钙钛矿量子点场效应晶体管的光电探测器

Field effect transistor photodetector based on graphene and perovskite quantum dots

物理学报. 2018, 67(11): 118502 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180129

基于二维材料二硒化锡场效应晶体管的光电探测器

Field effect transistor photodetector based on two dimensional $SnSe_2$

物理学报. 2020, 69(13): 137801 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191960

超薄介质插层调制的氧化铟锡/锗肖特基光电探测器

Indium tin oxid/germanium Schottky photodetectors modulated by ultra-thin dielectric intercalation

物理学报. 2021, 70(17): 178506 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210138

具有光电倍增的宽光谱三相体异质结有机彩色探测器

Organic color photodetectors based on tri-phase bulk heterojunction with wide sectrum and photoelectronic mltiplication

物理学报. 2018, 67(19): 198503 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180502

醋酸纤维素提高$CsPbIBr_2$无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

Enhancing quality of $CsPbIBr_2$ inorganic perovskite via cellulose acetate addition for high-performance perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(1): 018802 https://doi.org/10.7498/aps.71.20211074

基于过渡金属硫族化合物同质结的光电探测器

Photodetectors based on homojunctions of transition metal dichalcogenides

物理学报. 2021, 70(17): 177301 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210859

双配体策略制备大气环境下性能稳定的 $CsPbIBr_2$ 光电探测器*

胡紫婷[1)] 舒鑫[1)] 王香[1)] 李跃[1)] 徐闰[2)]
洪峰[1)] 马忠权[1)] 蒋最敏[3)] 徐飞[1)3)†

1) (上海大学物理系, 上海大学-索朗光伏材料与器件 R&D 联合实验室, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444)

2) (上海大学电子信息材料系, 上海 200444)

3) (复旦大学物理系, 应用表面物理国家重点实验室, 微纳光子结构教育部重点实验室, 上海 200433)

(2021 年 11 月 22 日收到; 2021 年 12 月 21 日收到修改稿)

大气环境下溶液法制备的 $CsPbIBr_2$ 钙钛矿薄膜存在薄膜覆盖率低、结晶度差和性能不稳定性等问题. 为此, 本文提出了一种双配体 (卵磷脂 (L-α-phosphatidylcholine, LP) 和硫氰酸铵 (NH_4SCN)) 策略, 可在相对湿度不高于 60% 的大气环境下, 利用喷涂法制备出高结晶质量、结构稳定的钙钛矿薄膜. 这是由于卵磷脂能够有效降低钙钛矿前驱体溶液的表面张力, 提高 $CsPbIBr_2$ 钙钛矿薄膜的覆盖率, 并在 $CsPbIBr_2$ 钙钛矿薄膜表面形成一层隔绝水氧的保护层; 但同时也会减小晶粒尺寸, 形成大量的晶界, 造成载流子传输不利. 而 NH_4SCN 能够克服卵磷脂的不足, 增大晶粒尺寸, 提高钙钛矿材料的电学特性. 这样, 制备出的未封装 $CsPbIBr_2$ 钙钛矿光电探测器 (ITO/$CsPbIBr_2$/Au) 具有低暗电流密度 (2×10^{-4} mA·cm^{-2})、微秒级别的响应时间 (20, 21 μs) 和长效稳定性 (在相对湿度为 40%—60% 的大气环境下, 储存 70 天后, 仍能保持原光暗电流初始值的 81%) 等特性.

关键词: 双配体策略, 无机钙钛矿材料, 光电探测器

PACS: 68.55.ag, 72.40.+w, 68.55.Ln, 73.50.Gr **DOI:** 10.7498/aps.71.20212143

1 引 言

光电探测器是一种将光信号转化成电信号的器件, 在成像、光通信应用以及各种电子产品中发挥着重要的作用[1]. 近年来, 金属卤化物钙钛矿材料在光电探测器领域展现出优异的热稳定性和光电性能, 受到人们的广泛关注[1−10]. 然而, 钙钛矿材料的结晶质量和表面形貌是制约其器件性能和稳定性的关键因素. 有配位能力的配体已广泛应用于改善钙钛矿材料的质量和稳定性. 通过在钙钛矿前驱体溶液中引入少量配体, 可以显著调节结晶动力学, 从而改善膜的形态、相纯度和结晶取向[8,11−20]. 2014 年, Jeon 等[20] 首次报道了一种以二甲基亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO) 作为配体的溶剂工程策略, 形成了稳定均匀的 MAI-PbI_2-DMSO 中间体配合物, 达到了控制钙钛矿薄膜形貌的目的. 在钙钛矿前驱体溶液中引入此配体后, 太阳能电池的效率从 16.2% 快速提高到 20% 以上[21]. 随后, 配体材料被广泛应用于光电器件领域, 如太阳能电池, 光电二极管和光电探测器. 其中, 含光能团的聚合物可以通过与钙钛矿结构中铅离子的强

* 国家自然科学基金 (批准号: 12175131, 61874070) 和上海市自然科学基金 (批准号: 17ZR1409600) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: feixu@staff.shu.edu.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

螯合作用来延缓钙钛矿的结晶速率, 从而有效地控制钙钛矿薄膜的形貌. 例如, Zhang 等[11] 利用聚乙烯亚胺 (polyethyleneimine, PEI) 在氮气环境下改善 $CsPbIBr_2$ 薄膜的表面形貌和覆盖率, 钝化表面缺陷, 最终器件展示出较高的开路电压 (1.28 V). Zhang 等[15] 在氮气环境下利用聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 将 $CsPbIBr_2$ 薄膜器件的暗电流降低至 2.03×10^{-9} A. 2019 年, Ou 等[3] 将聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 作为配体改善了 $CsPbBr_3$ 材料表面形貌和稳定性, 在器件中实现较低的暗电流 (10^{-8} A) 和较好的环境稳定性 (在相对湿度为 25%(25% RH) 的大气环境下、储存 40 天后, 仍保持初始值的 80%). 反溶剂的滴加时间和性质 (例如沸点、混溶性、偶极矩等) 也对中间膜的组成和形态有很大的影响, 从而影响钙钛矿膜的质量. Zhang 等[13] 在氮气环境下利用乙醚 (diethyl ether, DE) 作为反溶剂制备表面平整的 $CsPbIBr_2$ 薄膜, 使器件的暗电流低至 2×10^{-9} A. 此外, 硫氰酸铵 (NH_4SCN) 被认为是制备高质量钙钛矿薄膜的良好配体材料[22,23]. 其中, 硫氰根离子可以有效延缓钙钛矿晶体的成核, 使钙钛矿晶体的晶粒尺寸从纳米级别显著增大到微米级别. 因此, Wang 等[24] 在大气环境下利用该材料减缓全无机钙钛矿 $CsPbBr_3$ 薄膜晶体的生长速度, 增大晶粒尺寸, 使相应器件中的暗电流被有效抑制, 光伏性能明显提升. Liu 等[25] 在大气环境下利用该材料制备出大晶粒尺寸和低缺陷密度的 $MAPbI_3$ 薄膜.

钙钛矿材料的稳定性是影响器件性能的另一关键因素. 据报道, 钙钛矿前驱体中碘离子易被氧化还原成单质碘或其他副产物, 导致碘化物缺陷[26]. 而一些有机配体可以在钙钛矿晶体上形成覆盖层以抑制一些有害分子 (例如水分子) 的扩散, 显著提高界面处载流子传输能力和钙钛矿的内在稳定性. 2018 年, Deng 等[27] 利用两性表面活性剂 (卵磷脂 (L-α-phosphatidylcholine, LP) 作为配体材料, 显著改变流体干燥动力学, 增加钙钛矿油墨与底层非湿润衬底的黏附力, 使 $MAPbI_3$ 薄膜器件展现出 20% 以上的光电转换效率; 且该配体材料在钙钛矿薄膜表面形成疏水层, 使器件在惰性气体中保持 20 天后仍未发生明显效率衰减. Du 等[12] 认为钙钛矿可以提供独特的氢离子, 使得大部分钙钛矿金属原子位点可以被其他配体取代, 并可能生成新的防水层. 为此, 该团队利用硫脲 (thiourea, TA) 分子和铅离子之间的强相互作用, 改善了 $CsPbIBr_2$ 薄膜的表面形貌和稳定性, 器件表现出较好的表面疏水性以及优异的电学稳定性 (在 10%RH 的大气环境下、56 天后, 初始值的 82.8%). 但目前为止, 高质量 $CsPbIBr_2$ 薄膜的制备和存储仍然局限于超低湿度 (10% RH) 的大气环境或氮气保护氛围中[11,12,18].

为了能够在较高湿度的大气环境下同时改善表面形貌和稳定性的问题, 我们认为可以引入多个与钙钛矿表面离子有较强相互作用的有机配体分子. 一方面增加钙钛矿成核的活化能并加速钙钛矿生长, 增大晶粒尺寸[12]; 另一方面在钙钛矿材料表面形成水氧阻挡层, 使其不易发生不必要的相变, 从而提高器件的电学稳定性[27]. 因此, 本工作使用一种双配体材料 (卵磷脂 (LP) 和硫氰酸铵 (NH_4SCN)) 辅助溶液生长薄膜的策略. 在不高于 60% RH 的大气环境下, 利用喷涂法制备 $CsPbIBr_2$ 薄膜并应用于光电探测器件中. 其中, LP 用于降低钙钛矿前驱体溶液表面张力, 提高薄膜在衬底的覆盖率和钙钛矿材料的内在稳定性; NH_4SCN 用于进一步增大钙钛矿晶粒尺寸, 减少由缺陷引起的非辐射复合, 提高钙钛矿探测器的电学性能. 这样, 在 40%—60% RH 的大气环境下, 未封装的 $CsPbIBr_2$ 钙钛矿光电探测器 (ITO/$CsPbIBr_2$/Au) 展示出较低的暗电流密度 (10^{-4} mA·cm^2)、微秒级别的响应时间 (20, 21 μs) 以及较好的电学稳定性 (在 40%—60% RH 的大气环境下、70 天后, 初始值的 81%). 该项工作为在大气环境下制备高性能、长效稳定的 $CsPbIBr_2$ 光电探测器提供了一种有效的途径.

2 实验部分

实验用的化学原材料主要包括以下化学品: 溴化铯 (CsI, 98%), 溴化铅 ($PbBr_2$, 98%), 硫氰酸铵 (NH_4SCN, 99.99%), 卵磷脂 (LP, 98%), 二甲基亚砜 (DMSO, 99.9%), N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.9%). 所有化学品均按原规格使用, 无需进一步纯化.

钙钛矿前驱体溶液在不高于 60% RH 的大气环境下制备. 首先, 将 1.90845 g 的 $PbBr_2$ 和 1.34964 g 的 CsI 溶解在 7.7 mL 的 DMSO 溶剂, 再加入等量 DMF 在 75 ℃ 搅拌台上进行搅拌, 直至完全溶

解为澄清透明溶液, 作为 $CsPbIBr_2$ 前驱体混合溶液 Ⅰ; 随后, 将不同体积 (体积比分别为 0%, 5%, 10%, 20%) 的 LP 乙醇溶液 (10 mg/mL) 分别加入等量 $CsPbIBr_2$ 前驱体混合溶液 Ⅰ 中, 充分搅拌后作为 $CsPbIBr_2$ 前驱体混合溶液 Ⅱ; 最后取不同浓度的 NH_4SCN(0, 5, 10, 20 mol/L) 分别加入等量 $CsPbIBr_2$ 前驱体混合溶液 Ⅰ 和 Ⅱ, 充分搅拌后, 作为 $CsPbIBr_2$ 前驱体混合溶液 Ⅲ 和 Ⅳ.

$CsPbIBr_2$ 薄膜是利用喷涂实验平台在不高于 60% RH 的大气环境下制备的. 衬底氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃依次在去离子水、丙酮和无水乙醇中超声清洗, 取出后氮气流吹干, 再进行紫外线臭氧处理 15 min. 前驱体混合溶液喷涂到加热温度为 160 ℃ 的衬底玻璃上形成 $CsPbIBr_2$ 薄膜. 为了得到高质量的无裂痕 $CsPbIBr_2$ 薄膜, 喷涂结束后需进行梯度退火 (1 ℃/min). 最后, 基于 1.0×10^{-3} Pa 的高真空条件, 在钙钛矿薄膜上蒸镀 80 nm 厚的金 (Au) 电极, 制备出器件结构为 ITO/$CsPbIBr_2$/Au 的光电探测器, 有效面积为 0.00785 cm^2.

采用 Hitachi SU8020 的扫描电子显微镜 (SEM) 观测钙钛矿薄膜表面形貌. 采用布鲁克纳米表面仪器部提供的型号为 Dimension Edge 的原子力显微镜 (AFM) 测量钙钛矿薄膜表面粗糙度. 采用帕纳科公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 仪器测量钙钛矿薄膜的晶体结构. X 射线源是 Cu 的 Kα 线 ($\lambda_{K\alpha}$ = 1.54056 Å, 1 Å = 10^{-10} m). 采用 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计测量钙钛矿薄膜光学带隙及光吸收. 采用由实验室自行搭建的光电集成测量系统 (激光的激发波长为 266 nm, 功率 15 mW) 测量钙钛矿薄膜光致发光 (PL). 在 405 nm 激光下, 测量未封装器件的电流密度-电压 (J-V)曲线和时间响应曲线.

3 结果与讨论

如图 1 所示, 添加不同含量的 LP 和 NH_4SCN 配体制备的 $CsPbIBr_2$ 薄膜表面形貌的 SEM 图.

图 1(a) 为添加不同含量 LP(体积比分别为 0, 5%, 10%, 20%) 的 $CsPbIBr_2$ 薄膜表面形貌图. 可以清晰地观察到, 没有添加 LP 的 $CsPbIBr_2$薄膜

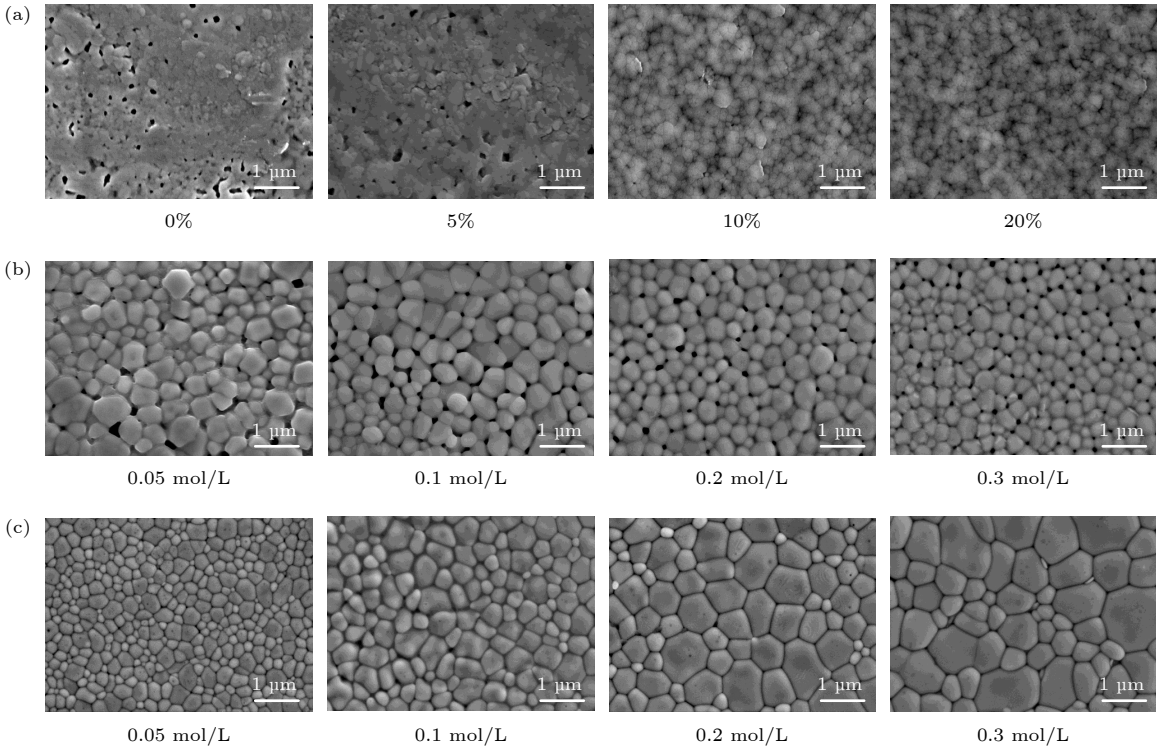

图 1 添加不同浓度的两种配体材料的 $CsPbIBr_2$ 薄膜的 SEM 形貌图 (a) 添加不同体积比的 LP 配体; (b) 添加不同浓度的 NH_4SCN 配体; (c) 固定 LP 配体体积浓度为 10%, 增加 NH_4SCN 配体浓度

Fig. 1. Top-view SEM images of $CsPbIBr_2$ film with two ligands at different concentrations: (a) Adding different volume ratios of LP ligands; (b) adding different concentrations of NH_4SCN ligands; (c) fix the LP ligand volume concentration to 10%, add the NH_4SCN ligand concentration.

结晶质量差、晶粒尺寸小且表面存在大量孔洞. 这是由于溶剂的蒸发速度过快、溶剂与钙钛矿材料之间的弱相互作用以及钙钛矿前驱体溶液和衬底之间的浸润性较差所致的[12]. 这将导致严重的漏电流或界面复合, 从而降低器件性能. LP 作为一种两性表面活性剂, 基团中的亲水基有利于改善钙钛矿前驱体溶液和衬底之间的浸润性, 降低前驱体溶液的表面张力, 提高钙钛矿薄膜在衬底上的覆盖率. 同时, 含 LP 的无水乙醇溶液与钙钛矿前驱体溶液之间巨大的沸点差有利于降低溶剂蒸发速度, 减少喷涂形成的咖啡环效应[27,28]. 随着 LP 含量的增加, 可以得到光滑无针孔的 $CsPbIBr_2$钙钛矿薄膜. 这表明 LP 是获得光滑钙钛矿薄膜表面的关键因素, 但同时发现 LP 会显著减小钙钛矿材料的晶粒尺寸, 这与 Lu 等[16] 和 Wang 等[17] 观察到的现象相似[16,17]. 为了改善这一问题, 可以将显著增大晶粒尺寸的 NH_4SCN 引入钙钛矿材料. 如图 1(b) 所示, 被 NH_4SCN 改性的钙钛矿前驱体溶液与衬底之间的非浸润性增加, 薄膜表面十分粗糙且存在孔洞. 当这两种配体材料按一定的比例共同添加于 $CsPbIBr_2$ 钙钛矿前驱体溶液时, 钙钛矿薄膜的表面覆盖率和晶粒尺寸均得到改善. 如图 1(c) 所示, 固定 LP 在钙钛矿前驱体溶液中的体积比为 10%, 逐渐增加 NH_4SCN 的含量. 当 NH_4SCN 在前驱体溶液 Ⅱ 中的含量为 0.2 mol/L 时, 可以得到表面平整且晶粒尺寸适中的钙钛矿薄膜. 最终, 选取以下具有代表性的四组样品进行研究 (未添加任何配体为 Control 组; 添加体积比为 10% 的 LP 为 L1 组; 添加 0.2 mol/L 的 NH_4SCN 为 L2 组; 同时添加体积比为 10% 的 LP 和 0.2 mol/L 的 NH_4SCN 为 L1+L2 组). 四组样品表面形貌的 AFM 如图 2 所示, 表面粗糙度 (RMS) 分别为 45, 23, 47 和 26 nm, 该结果与图 1 结果相符.

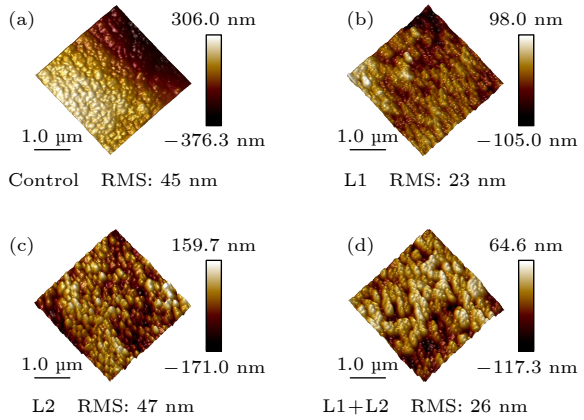

图 2 含有不同浓度的两种配体材料的 $CsPbIBr_2$ 薄膜的 AFM 形貌图

Fig. 2. AFM images of $CsPbIBr_2$ film with two ligands at different concentrations.

为了确定 $CsPbIBr_2$ 薄膜的相结构和化学成分, 进行了 XRD 和 XPS 测试. 如图 3(a) XRD 图谱所示, 四组薄膜均出现了 3 个主要的衍射峰, 衍射角分别在 15.08°, 21.51°和 30.39°, 对应 α 相 $CsPbIBr_2$ 的 (100), (110) 和 (200) 晶面[16,29]. 其中, Control 组和 L2 组薄膜在 13.14°的衍射角显示出 (101) 的晶面, 这表明两组样品的结晶择优性较差[19,30]. 该结论可由样品实物图进一步证明, 肉眼可清晰观察到这两组样品表面十分粗糙; 而 L1+L2 组薄膜中晶体结晶展现出较好的 (100) 面单一取向性. 这说明了由两种配体材料共同修饰的样品有着更好的结晶择优性, 这是由于钙钛矿前驱体溶液蒸发后残留在钙钛矿薄膜内的有机分子对钙钛矿薄膜表面的修饰作用.

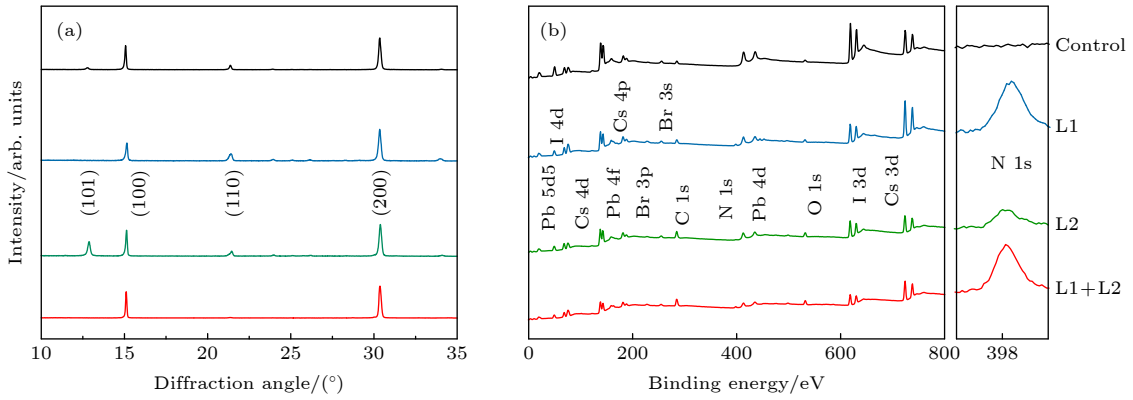

图 3 含有两种配体材料的 $CsPbIBr_2$ 薄膜的 XRD 和 XPS 图 (a) XRD; (b) XPS

Fig. 3. XRD and XPS patterns of $CsPbIBr_2$ thin films containing two ligand materials: (a) XRD; (b) XPS.

为了确定 $CsPbIBr_2$ 薄膜中的各元素化学成分的变化及两种配体材料对薄膜的影响, 进行了 XPS 的测试. 如图 3(b) 所示, 四组薄膜中各元素的 XPS 全谱. 经过对 C 1s 峰的校正, 可以看出, 在四组薄膜中 Pb、I 以及 Br 元素的结合能峰位几乎保持一致. 然而, 相比于 Control 组薄膜, 其他三组在 398 eV 附近均出现了一个 N 1s 的附加峰. 这表明在退火后 LP 或 (和)NH_4SCN 仍然残留在 $CsPbIBr_2$ 薄膜中.

$CsPbIBr_2$ 薄膜的光学带隙和光致发光是通过紫外可见吸收光谱和 PL 谱进行研究的. 如图 4 所示, L1 组和 L1+L2 组薄膜的吸收强度和 PL 强度得到了显著的提高. 这表明由缺陷引起的非辐射复合明显减少, 这可能与其较高的结晶度和改善的表面形貌有关. 四组样品的光学带隙 E_g 通过 Tauc 方程拟合光吸收系数 α 得到

$$(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g). \tag{1}$$

利用线性拟合得到的横坐标截距对应着材料的光学带隙. 可以看出, 四组样品的光学带隙分别为 2.10, 2.09, 2.10 和 2.09 eV. 其中, L1 组和 L1+L2 组的带隙略低于其他两组, 这意味着其能够吸收更大能量范围内的光子.

考虑到无机卤化物钙钛矿与载流子传输层之间较差的界面接触严重限制了无机钙钛矿探测器电学性能和稳定性[11]. 本文制备了没有昂贵的电子和空穴传输层的 $CsPbIBr_2$ 薄膜光电探测器 (Au/$CsPbIBr_2$/ITO) 并研究其在大气环境中的电学性能 (图 5). 图 5(a) 展示了四组薄膜的器件结构和能带结构. 两种配体的引入降低材料的缺陷密度, 促进电子空穴的分离和收集, 提高器件的光电性能. 图 5(b) 为在暗光条件以及 405 nm 激光下的 J-V 曲线图. 四组样品的暗电流密度分别为 10^{-1}, 8×10^{-3}, 8×10^{-3} 和 2×10^{-4} mA·cm^{-2}. 值得注意的是, 未利用配体修饰的 $CsPbIBr_2$ 薄膜在 405 nm 激光照射下几乎没有响应, 而 L1+L2 组器件开关比是 Control 组的 50 倍. 这表明由两种配体共同修饰的钙钛矿薄膜具有更低的缺陷密度和更好的晶体质量, 从而提高了器件性能.

响应时间也是评估探测器性能的关键参数之一. 为了评估光电探测器的响应速度, 本文研究了器件的瞬态光电流, 如图 5(c) 所示. 最佳器件 (L1+L2 组) 的上升 (t_{on}) 和下降 (t_{off}) 时间, 即探测器分别达到稳态值的 90% 和下降到 10% 所需的时间. L1+L2 组器件的上升和下降时间分别为 20 μs 和 21 μs. 这远快于目前很多已报道的硅基、三元化合物半导体和其他无机钙钛矿光电探测器[3,6,31–40]. 这种快速响应主要归因于有效的电荷分离和收集, 表明由两种配体材料共同修饰的 $CsPbIBr_2$ 钙钛矿材料具有较少缺陷密度, 是用于高速光学应用的可靠材料. L1+L2 组器件的线性动态范围 (R_{LD}) 和响应率 (R) 表达式分别为

$$R_{LD} = 20\lg(I_p/I_d), \tag{2}$$

$$R = \frac{I_p - I_d}{P_{in}A}, \tag{3}$$

其中 I_p, I_d, P_{in}, A 分别是光电流, 暗电流, 入射光功率和有效面积. 在 405 nm 激光激发下, 光功率在 1 μW—20 mW 内可调. L1+L2 组的最大响应率 $R = 10$ mA·W^{-1}, 该值随着光功率的增加线性减少; 同时该组器件的线性动态范围约为 86 dB. 如图 5(c) 所示, 由曲线拟合可知 $I \propto P^n$, 其拟合因子 ($n = 0.72$) 不是很接近理想值 1, 这意味着钙钛矿材料中仍存在一些陷阱态[41].

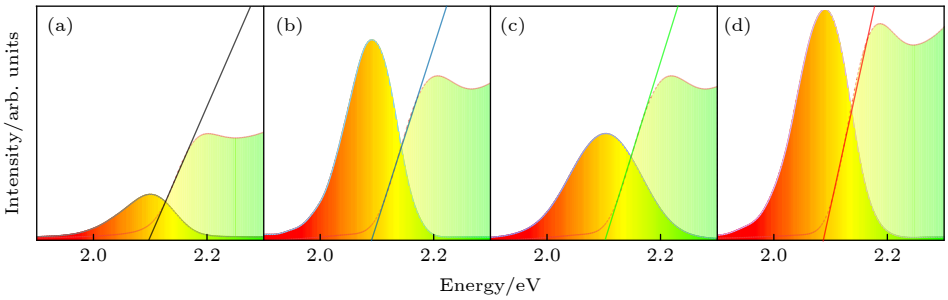

图 4 含有两种配体的 $CsPbIBr_2$ 薄膜的稳态 PL 光谱和紫外-可见吸收光谱 (a) Control, $E_g = 2.1$ eV; (b) L1, $E_g = 2.09$ eV; (c) L2, $E_g = 2.1$ eV; (d) L1+L2, $E_g = 2.09$ eV

Fig. 4. Steady-state PL and UV-Vis absorption spectra of $CsPbIBr_2$ film with two ligands: (a) Control, $E_g = 2.1$ eV; (b) L1, $E_g = 2.09$ eV; (c) L2, $E_g = 2.1$ eV; (d) L1+L2, $E_g = 2.09$ eV.

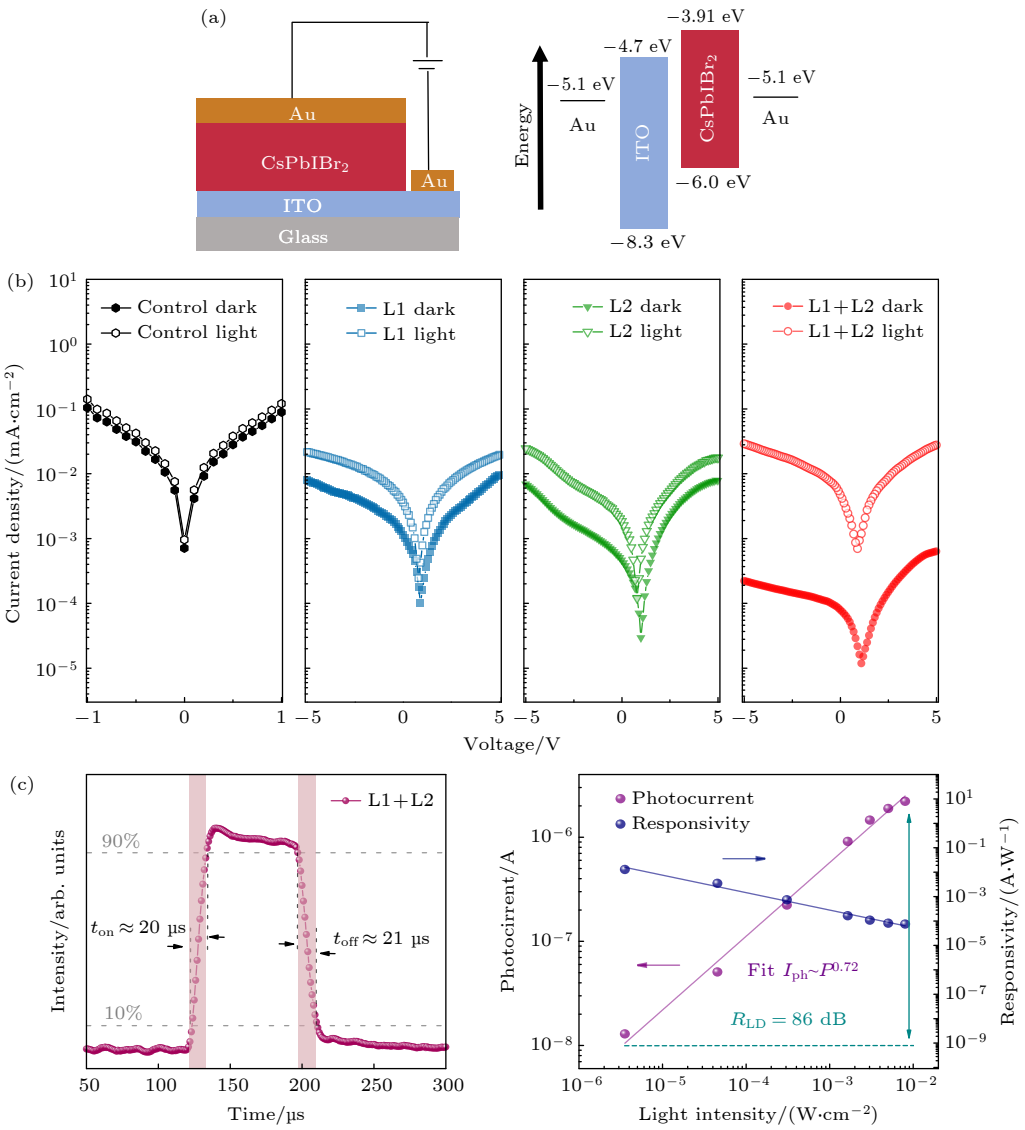

图 5 (a) Au/$CsPbIBr_2$/ITO 器件结构和能带图; (b) 含有两种配体材料的 $CsPbIBr_2$ 薄膜器件在黑暗条件和 405 nm 激光下的 J-V 曲线; (c) L1+ L2 组器件在 50 Hz 下的时间响应和该组器件线光电流和响应率随入射光功率变化关系图

Fig. 5. (a) Device structure and band diagram of Au/$CsPbIBr_2$/ITO detector; (b) J-V characteristics of the film with different ligands-based photodetector under dark and 405 nm laser conditions; (c) the time response of the L1+ L2 group of devices at 50 Hz, and the relationship between the line photocurrent and responsivity of the devices with incident light power.

为了确定由两种配体材料共同修饰的钙钛矿薄膜的稳定性, 本文对四组样品实物图进行了长达 70 天的拍照跟踪. 如图 6(a) 所示, 在 40%—60% RH 的大气环境中, 肉眼可见 Control 组和 L2 组薄膜表面形貌较差; 在第 30 天时, 样品的颜色已变成暗黄色 (非钙钛矿相). 这是由于非浸润的前驱体溶液在退火过程中留下的大量孔洞增大了钙钛矿材料和大气中的水氧接触面积, 最终导致薄膜的稳定性变差. 而 L1 组和 L1+L2 组薄膜仍能保持样品原来的颜色. 这表明 LP 中的疏水基团能够在薄膜表面形成一层疏水层, 保护钙钛矿薄膜不受空气中的水氧影响[27]. 与此同时, 对四组器件的光暗电流比进行 70 天的连续测试 (图 6(b)). 测试表明, Control 组以及 L2 组的钙钛矿薄膜器件的电学性能较差且后者展现出显著的电学衰减; L1 组的钙钛矿薄膜器件在 70 天后仍然能够维持较好的电学稳定性, 这进一步证明了 LP 可以提高 $CsPbIBr_2$ 薄膜的稳定性; L1+L2 组则显示出较好的光暗电流比以及优异的环境稳定性 (在 40%—60% RH 的大气环境下、70 天后, 初始值的 81%), 证实了其在大气环境下优异的电学稳定性. 本文的器件在所有报道的 $CsPbIBr_2$ 钙钛矿光电探测器在

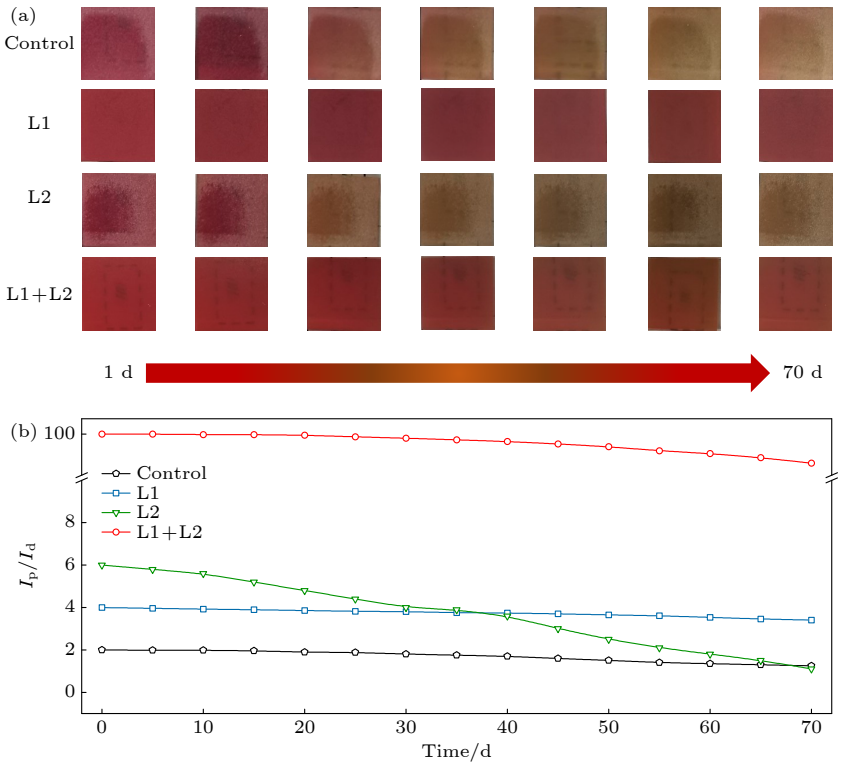

图 6 (a) 含有两种配体材料的 $CsPbIBr_2$ 薄膜形貌随时间变化图; (b) 含有两种配体材料的 $CsPbIBr_2$ 薄膜器件在大气环境下的电学稳定性测试

Fig. 6. (a) The changes of morphology of $CsPbIBr_2$ film with two ligands with time; (b) stability tests of the $CsPbIBr_2$ film with two ligands-based photodetectors stored in ambient air.

表 1 采用双配体策略的无机 $CsPbIBr_2$ 薄膜光电探测器与其他 $CsPbIBr_2$ 探测器的性能比较

Table 1. Performance comparisons of inorganic $CsPbIBr_2$ photodetector using dual ligand with other reports.

器件结构	方法	配体	环境	偏压/V	响应时间/μs	暗电流/(10^{-9} A)	开光比	稳定性	文献
Au/$CsPbIBr_2$/ITO	旋涂	DE	N_2	0.1	320, 230	2.00	10^3	—	[10]
Au/$CsPbIBr_2$/FTO	旋涂	TA	air, 10% RH	—	3900, 5600	—	10^5	82%, 56 d(air, 30% RH)	[9]
Carbon/$CsPbIBr_2$/Ga_2O_3/TiO_2/FTO	旋涂	—	N_2	0	1.83	4.15	—	—	[1]
Carbon/$CsPbIBr_2$/FTO	旋涂	PEI	N_2	0	1.21	2.03	—	—	[8]
Au/Spiro/$CsPbIBr_2$/TiO_2/ITO	旋涂	AgI_2	N_2	0	22.4, 25.7	582.00	—	—	[11]
Au/$CsPbIBr_2$/ITO	喷涂	LP+NH_4SCN	air, 60% RH	–5	20, 21	1.60	10^2	81%, 70 d (air, 40%—60% RH)	This work

综合性能方面表现较好 (见表 1). 这表明, 在大气环境下 $CsPbIBr_2$ 薄膜具有较好的稳定性可以认为是两种配体材料对薄膜表面起到了双重保护作用. 一方面, LP 和 NH_4SCN 共同作用可以获得高质量无孔洞的薄膜, 减少了薄膜表面与水分子的接触面积; 另一方面, LP 在钙钛矿表面形成一层疏水层, 保护薄膜不受水氧影响. 这表明双配体策略在提高 $CsPbIBr_2$ 钙钛矿材料在大气环境中的稳定性以及器件性能方面具有巨大的应用潜力.

4 总 结

本文通过双配体 (卵磷脂 (LP) 和硫氰酸铵 (NH_4SCN)) 策略在大气环境下 (60% RH 及以下) 利用喷涂法制备了具有高结晶质量、长稳定性的无机钙钛矿 $CsPbIBr_2$ 薄膜. 这两种配体共同作用下, 可以有效钝化钙钛矿薄膜的缺陷, 减少钙钛矿膜中缺陷辅助的非辐射复合损失, 提高钙钛矿薄膜

中的电荷传输. 最终, 成功应用于无机钙钛矿光电探测器. 该器件 (ITO/$CsPbIBr_2$/Au) 展现出微秒量级的响应时间 (20, 21 μs) 和低暗电流密度 (2×10^{-4} mA·cm^{-2}), 并具有出色的电学稳定性. 在 40%—60% RH 的大气环境下, 储存 70 天后仍能保持原光暗电流比值的 81%. 本研究为在大气环境中制备高稳定性 $CsPbIBr_2$ 钙钛矿光电探测器提供了简单而有效的方法.

参考文献

[1] Liu X, Liu Z, Li J, Tan X, Sun B, Fang H, Xi S, Shi T, Tang Z, Liao G 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 3337

[2] Zhang T, Wang F, Zhang P, Wang Y, Chen H, Li J, Wu J, Chen L, Chen Z D, Li S 2019 *Nanoscale* **11** 2871

[3] Ou Z, Yi Y, Hu Z, Zhu J, Wang W, Meng H, Zhang X, Jing S, Xu S, Hong F, Huang J, Qin J, Xu F, Xu R, Zhu Y, Wang L 2020 *J. Alloys Compd.* **821** 153344

[4] Cen G, Liu Y, Zhao C, Wang G, Fu Y, Yan G, Yuan Y, Su C, Zhao Z, Mai W 2019 *Small* **15** 1902135

[5] Zhu W, Deng M, Zhang Z, Chen D, Xi H, Chang J, Zhang J, Zhang C, Hao Y 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 22543

[6] Wang Y, Yang F, Li X, Ru F, Liu P, Wang L, Ji W, Xia J, Meng X 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1904913

[7] Tang M, He B, Dou D, Liu Y, Duan J, Zhao Y, Chen H, Tang Q 2019 *Chem. Eng. J.* **375** 121930

[8] Zhang Z, Zhang W, Jiang Q, Wei Z, Zhang Y, You H L, Deng M, Zhu W, Zhang J, Zhang C, Hao Y 2020 *IEEE Electr. Device. L* **41** 1532

[9] Chen G, Feng J, Gao H, Zhao Y, Pi Y, Jiang X, Wu Y, Jiang L 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808741

[10] Li Y W, Wang X, Li G W, Wu Y, Pan Y Z, Xu Y B, Chen J, Lei W 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 018101

[11] Zhang Z, Zhang W, Jiang Q, Wei Z, Deng M, Chen D, Zhu W, Zhang J, You H 2020 *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 6607

[12] Du J, Duan J, Yang X, Zhou Q, Duan Y, Zhang T, Tang Q 2021 *J. Energy Chem.* **61** 163

[13] Zhang T, Li S 2021 *Nanoscale Res. Lett.* **16** 6

[14] Eze V O, Adams G R, Braga Carani L, Simpson R J, Okoli O I 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 20643

[15] Zhang Z Y L, Zhang W T, Wei Z M, Jiang Q B, Deng M Y, Chai W M, Zhu W D, Zhang C F, You H L, Zhang J 2020 *Sol. Energy* **209** 371

[16] Lu J, Chen S C, Zheng Q 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 5872

[17] Wang H, Cao S, Yang B, Li H, Wang M, Hu X, Sun K, Zang Z 2019 *Sol. RRL* **4** 1900363

[18] Sun H, Yu L, Yuan H, Zhang J, Gan X, Hu Z, Zhu Y 2020 *Electrochim. Acta* **349** 136162

[19] Guo Y, Zhao F, Li Z, Tao J, Zheng D, Jiang J, Chu J 2020 *Org. Electron.* **83** 105731

[20] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S I 2014 *Nat. Mater.* **13** 897

[21] Zhang H, Nazeeruddin M K, Choy W C H 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805702

[22] Ke W, Xiao C, Wang C, Saparov B, Duan H S, Zhao D, Xiao Z, Schulz P, Harvey S P, Liao W, Meng W, Yu Y, Cimaroli A J, Jiang C S, Zhu K, Al-Jassim M, Fang G, Mitzi D B, Yan Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 5214

[23] Liu Z, Liu D, Chen H, Ji L, Zheng H, Gu Y, Wang F, Chen Z, Li S 2019 *Nanoscale Res. Lett.* **14** 304

[24] Wang D, Li W, Du Z, Li G, Sun W, Wu J, Lan Z 2020 *ACS Appl. Mater. Interf.* **12** 10579

[25] Liu H, Zhang P, Wang F, Jia C, Chen Y 2020 *Sol. Energy* **198** 335

[26] Wang X, Ran X, Liu X, Gu H, Zuo S, Hui W, Lu H, Sun B, Gao X, Zhang J, Xia Y, Chen Y, Huang W 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 13354

[27] Deng Y, Zheng X, Bai Y, Wang Q, Zhao J, Huang J 2018 *Nat. Energy* **3** 560

[28] Uličná S, Dou B, Kim D H, Zhu K, Walls J M, Bowers J W, van Hest M F A M 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 1853

[29] Zhu W, Zhang Z, Chai W, Chen D, Xi H, Chang J, Zhang J, Zhang C, Hao Y 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 5254

[30] Zhang Q, Zhu W, Chen D, Zhang Z, Lin Z, Chang J, Zhang J, Zhang C, Hao Y 2019 *ACS Appl. Mater. Interf.* **11** 2997

[31] Huang Y, Zhang L, Wang J, Chu X, Zhang D, Zhao X, Li X, Xin L, Zhao Y, Zhao F 2019 *JAllC* **802** 70

[32] Cui D, Tian C, Wang Y, Wang F, Yang Z, Mei J, Liu H, Zhao D 2019 *AIP Adv.* **9** 125039

[33] Yang Z, Xu Q, Wang X, Lu J, Wang H, Li F, Zhang L, Hu G, Pan C 2018 *Adv. Mater.* **30** 1802110

[34] Yang Z, Wang M, Qiu H, Yao X, Lao X, Xu S, Lin Z, Sun L, Shao J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1705908

[35] Tong G, Li H, Li D, Zhu Z, Xu E, Li G, Yu L, Xu J, Jiang Y 2018 *Small* **14** 1702523

[36] Pang L, Yao Y, Wang Q, Zhang X, Jin Z, Liu S F 2018 *Part. Part. Syst. Character.* **35** 1700363

[37] Yang B, Zhang F, Chen J, Yang S, Xia X, Pullerits T, Deng W, Han K 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703758

[38] Ramasamy P, Lim D H, Kim B, Lee S H, Lee M S, Lee J S 2016 *ChCom* **52** 2067

[39] Li X L, Liu Z, Peng L Z, Liu X Q, Wang N, Zhao Y, Zheng J, Zuo Y H, Xue C L, Cheng B W 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 038503

[40] Yan X, Zhen W L, Hu H J, Pi L, Zhang C J, Zhu W K 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 068103

[41] Li C, Wang H, Wang F, Li T, Xu M, Wang H, Wang Z, Zhan X, Hu W, Shen L 2020 *Light Sci. Appl.* **9** 31

Air-stable $CsPbIBr_2$ photodetector via dual-ligand-assisted solution strategy*

Hu Zi-Ting [1)] Shu Xin [1)] Wang Xiang [1)] Li Yue [1)] Xu Run [2)] Hong Feng [1)]
Ma Zhong-Quan [1)] Jiang Zui-Min [3)] Xu Fei [1)3)†]

1) (*SHU-SolarE R&D Lab, Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai* 200444, *China*)

2) (*Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai* 200444, *China*)

3) (*State Key Laboratory of Surface Physics, Ministry of Education Key Laboratory of Micro-Nano Photonic Structure, Department of Physics, Fudan University, Shanghai* 200433, *China*)

(Received 22 November 2021; revised manuscript received 21 December 2021)

Abstract

The $CsPbIBr_2$ perovskite films deposited from the precursor solutions in air, usually suffer poor surface coverage and air-stability due to the uncontrolled nucleation and the existence of I^- during the film formation, resulting in terrible photoelectric characteristics and reproducibility. At present, the high-quality $CsPbIBr_2$ films are prepared under nitrogen atmosphere, which results in the increase of the cost and thus impedes their applications in air. Here in this work, we propose a strategy for growing the perovskite films with low defect density and better stability in air via dual-ligand-assisted (ligand 1 (LP) and ligand 2 (NH_4SCN)) solution strategy. These ligands contain some organic molecules which have strong interaction with ions on the surface of perovskite thin film in order to regulate the addition of precursor ions onto the films. The high-quality $CsPbIBr_2$ thin films are prepared in air with relative humidity of $\leqslant$60% by the spraying method. The results indicate that ligand 1 with hydrophilic group and hydrophobic group, a kind of surfactant, can effectively reduce the surface tension of perovskite precursor solution, improve the coverage of $CsPbIBr_2$ perovskite film, and form a block layer of water and oxygen. However, the addition of ligand 1 in precursor solution inevitably introduces many grain boundaries, which is unfavorable for carrier transport and collection. Thus, ligand 2 is employed to control the nucleation of perovskite film as another ligand, resulting in reducing the point defect formation. Their combination is beneficial to forming the uniform perovskite film with large-size crystal and low-density defect. The high-quality crystallization of the perovskite film is found to simultaneously enhance the response and the durability of photodetectors. Thus, the unpackaged photodetectors (ITO/$CsPbIBr_2$/Au) based on this strategy yield the outstanding photoelectric response under the excitation of 405 nm laser. This device exhibits a low dark current density of 2×10^{-4} mA/cm^2, a fast response time of 20–21 μs, and high stability (81%, $\geqslant$70 d) in air with a relative humidity of 40%–60%. Hence, this study provides a simple method to prepare high-quality $CsPbIBr_2$ perovskite thin films with low-density defect and realize air-stable and charge-transport-layer-free $CsPbIBr_2$ photodetectors for practical applications in photoelectric detection field.

Keywords: dual ligand strategy, inorganic perovskite material, photodetector

PACS: 68.55.ag, 72.40.+w, 68.55.Ln, 73.50.Gr **DOI:** 10.7498/aps.71.20212143

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12175131, 61874070) and the Natural Science Foundation of Shanghai of China (Grant No. 17ZR1409600).

† Corresponding author. E-mail: feixu@staff.shu.edu.cn