

# 利用脉冲激光沉积外延制备 CsSnBr<sub>3</sub>/Si 异质结高性能光电探测器\*

王爱伟<sup>1)</sup> 祝鲁平<sup>1)</sup> 单衍苏<sup>1)</sup> 刘鹏<sup>2)</sup> 曹学蕾<sup>2)</sup> 曹丙强<sup>1)†</sup>

1) (济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022)

2) (核芯光电科技有限公司, 枣庄 277299)

(2023 年 10 月 13 日收到; 2023 年 11 月 20 日收到修改稿)

钙钛矿半导体具有光吸收系数高、载流子扩散长度大和荧光量子效率高等优异物理特性, 已在光电探测器、太阳能电池等领域展现出重要的应用潜力. 但卤化铅钙钛矿的环境毒性和稳定性大大限制了该类器件的应用范围. 因此, 寻找低毒、稳定的非铅钙钛矿半导体尤为重要. 利用锡元素替代铅元素并生长高质量的锡基钙钛矿薄膜是实现其光电器件应用的可行方案. 本文采用脉冲激光沉积方法, 在 N 型单晶硅 (100) 衬底上外延生长了一层 (100) 取向的 CsSnBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜. 霍尔效应及电学测试结果表明, 基于 CsSnBr<sub>3</sub>/Si 半导体异质结在暗态下具有明显的异质 PN 结电流整流特征, 在光照下具有显著的光响应行为, 并具有可自驱动、高开关比 (10<sup>4</sup>) 以及毫秒量级响应/恢复时间等优良光电探测器性能. 本文研究结果表明利用脉冲激光沉积方法在制备新型钙钛矿薄膜异质结、实现快速灵敏的光电探测方面具有重要应用前景.

**关键词:** 外延, 钙钛矿薄膜, 异质结, 光电探测器

**PACS:** 85.30.-z, 68.55.ag, 72.40.+w, 73.40.Lq

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231645

## 1 引言

光电探测器是一类利用光电效应实现光信号转换为电信号的器件的统称, 被广泛应用于军事和民用各个领域, 例如常规光学成像、生物医疗成像、光通信、导弹预警、运动检测等<sup>[1,2]</sup>. 特别是半导体类光电探测器由于具有响应速度快、灵敏度高、体积小和重量轻等优点, 越来越受到关注. 其中, 硅基光电探测器是发展时间最长、工艺技术最成熟的光电探测器件, 应用范围涵盖可见光到 X 射线波段. 不仅因为硅是发现最早、最成熟的半导体材料之一, 更是由于硅具有生产工艺成熟、资源丰富、低成本、易掺杂等众多优良性能. 随着微

电子技术的发展, 硅光电探测器的制备工艺处于领先地位, 器件性能日益完善. 此外, 传统半导体硅<sup>[3]</sup>、锗<sup>[4]</sup>、氮化镓<sup>[5]</sup>、磷化铟<sup>[6]</sup>也可以用作衬底材料用来生长新的半导体薄膜材料, 形成半导体异质结, 补充现有硅基光电探测技术, 继续朝着更快、更小、更灵敏的方向发展.

新一代金属卤化物钙钛矿半导体在光电转换器件应用领域展现出优异的性能, 受到广泛关注. 目前大多数钙钛矿光电探测器研究主要集中在铅系钙钛矿材料<sup>[7,8]</sup>, 但是铅的毒性限制其广泛应用. 锡可以代替铅形成相同的钙钛矿结构, 满足配位、离子大小和电荷平衡等要求, 且具有更窄的光学带隙和更高载流子迁移率, 有望成为有效解决铅系钙钛矿材料短板的可行途径. 目前, 液相法旋涂制备

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2022YFC3700801)、国家自然科学基金 (批准号: 51872161) 和济南市科技局 (批准号: 2020GXRC020) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mse\_caobq@ujn.edu.cn

的锡基钙钛矿薄膜质量较差<sup>[9]</sup>, 主要原因是薄膜结晶速率太快, 容易在薄膜中形成针孔等缺陷产生漏电流. 薄膜 P 型自掺杂较强, 高缺陷密度导致电子空穴复合严重. 因此, 利用气相法生长高质量薄膜进而提升探测器性能有重要意义. 比如, Wang 等<sup>[10]</sup> 在 KCl (100) 衬底上利用热蒸发法生长了四方相 CsSnI<sub>3</sub> 薄膜, 并制备了横向光电导型探测器. Xu 等<sup>[11]</sup> 采用化学气相沉积法制备的 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜横向探测器具有良好的稳定性、光响应特性和较高 (320) 的开关比. Liu 等<sup>[12]</sup> 构建光电导型 MSM (metal-semiconductor-metal) 光电探测器, 系统研究了不同厚度 CsSnBr<sub>3</sub> 纳米片的光电探测行为. 到目前为止, 大部分团队都是基于横向光电导型光电探测器结构开展的研究, 尽管器件具有结构简单、响应率较高等特点, 但也存在驱动电压高、响应时间长等缺点. 已有研究表明, 利用导电衬底 (ITO) 与锡基钙钛矿薄膜形成的异质结构可提升光生载流子的分离和收集能力, 应用于光伏型光电探测器表现出优异的自供电光电探测性能<sup>[13]</sup>. 本文利用脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 法生长了高质量的 CsSnBr<sub>3</sub> 钙钛矿外延薄膜, 设计并组装了一种基于 CsSnBr<sub>3</sub>/Si 异质 PN 结构的高性能自供电光电探测器, 以 650 nm 的红光作为代表光源, 研究其对可见光区域的探测性能.

## 2 实验部分

### 2.1 CsSnBr<sub>3</sub> 靶材制备

将 8.5 g 溴化亚锡和 6.5 g 溴化铯球磨 5 h 混合均匀, 在 20 MPa 压力下压制 20 min, 压制完成后取出样品得到的黑色靶材, 即为 CsSnBr<sub>3</sub> 靶材.

### 2.2 CsSnBr<sub>3</sub> 外延薄膜生长

利用 PLD 法制备 CsSnBr<sub>3</sub> 外延薄膜. 将 N 型单晶硅衬底切割为 10 mm×10 mm×0.5 mm 的尺寸, 对表面 SiO<sub>2</sub> 进行质量分数 20% 氢氟酸超声处理 10 min, 用去离子水和乙醇洗涤并吹干. 接下来, 将单晶硅衬底和 CsSnBr<sub>3</sub> 靶材放入 PLD 腔体中, 随后将真空度降至 10<sup>-3</sup> Pa 压力以下. CsSnBr<sub>3</sub> 靶材与 Si 衬底之间的距离为 8 cm, 生长温度为 185 °C. 利用 KrF 准分子激光器 (Coherent, CompexPro 205) 发射频率为 5 Hz、单脉冲能量为 300 mJ

的激光对 CsSnBr<sub>3</sub> 靶材进行烧蚀, 产生等离子体沉积生长 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜. CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜的外延生长厚度可以通过脉冲数调控, 最终获得 CsSnBr<sub>3</sub> 外延薄膜与单晶硅构成的异质 PN 结.

### 2.3 电极制备

将高纯铝颗粒 (99.999%) 通过掩模板热蒸发沉积在单晶硅衬底背面制备铝电极 (50 nm), 尺寸为 1 cm×1 cm; 将高纯金颗粒 (99.999%) 通过掩模板热蒸发沉积在 CsSnBr<sub>3</sub> 表面制备平行金电极 (50 nm), 长度为 8 mm, 宽度为 400 μm, 相邻电极之间的通道间距为 200 μm, 制得 CsSnBr<sub>3</sub>/Si 异质结光电探测器, 如图 1(a) 所示, 形成一个垂直光伏型异质 PN 结光电探测器.

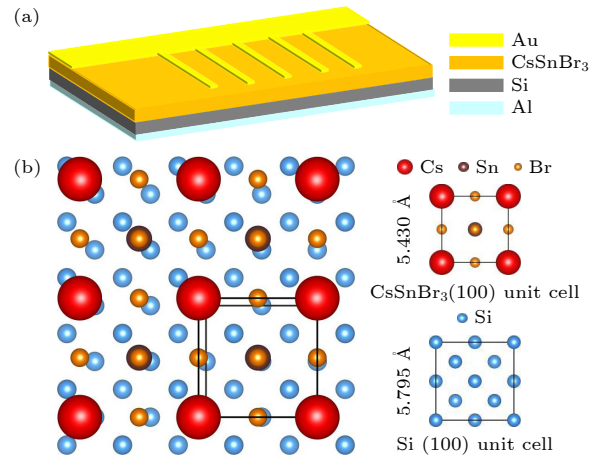


图 1 (a) 基于 Au/CsSnBr<sub>3</sub>/Si/Al 异质 PN 结构的光电探测器示意图; (b) 单晶 Si (100) 衬底上外延 CsSnBr<sub>3</sub> (100) 薄膜的晶格匹配示意图, 其中红色为 Cs 原子, 棕色为 Sn 原子, 黄色为 Br 原子, 蓝色为 Si 原子

Fig. 1. (a) Photodetector device structure based on Au/CsSnBr<sub>3</sub>/Si/Al heterogeneous PN structure; (b) lattice matching between single-crystal Si (100) substrate and CsSnBr<sub>3</sub> (100) epitaxial thin films, where red represents Cs atoms, brown represents Sn atoms, yellow represents Br atoms, blue represents Si atoms.

### 2.4 样品表征

采用 X 射线衍射 (XRD, 日本理学, SmartLab 9 KW) 对外延 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜的结构进行了检测, 包括利用  $2\theta-\omega$  扫描研究薄膜的取向, 采用  $\phi$  扫描测量研究 CsSnBr<sub>3</sub> 与 Si 之间的外延关系. 采用原子力显微镜 (AFM, 布鲁克, Dimension Icon) 的动态非接触模式对膜形貌进行测量. 采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, 蔡司 GeminiSEM360) 对异质界面形貌进行表征. 采用光致发光光谱仪 (爱丁堡,

FLS1000) 测量薄膜的光致发光谱 (photoluminescence, PL) 及时间分辨光致发光谱 (time-resolved photoluminescence, TRPL). 采用霍尔效应电学测试系统 (Hall, Lakeshore, 8404) 测量薄膜的电学特性. 采用半导体参数分析系统 (Keithley, 4200-SCS) 和 Keithley 2612A 测试系统测试器件在黑暗条件和光照射下的电流变化, 并研究器件的光电探测性能, 本文以 650 nm 红光激光作为可见光代表光源, 采用光功率计 (Thorlabs, PM100A) 测量光功率密度.

### 3 结果与讨论

CsSnBr<sub>3</sub> ( $Pm\bar{3}m$ ,  $a = 5.795 \text{ \AA}$ ) 与 Si ( $Pm\bar{3}m$ ,  $a = 5.430 \text{ \AA}$ ) 都为立方结构, 且 Si 晶格常数与 CsSnBr<sub>3</sub> 较为一致. 两者之间的晶格失配度 ( $\Delta$ ) 计算如下 [14,15]:

$$\Delta = \frac{|a_s - a_e|}{a_e}, \quad (1)$$

其中,  $a_s$  为 Si 衬底的晶格参数,  $a_e$  为外延薄膜的晶格参数. 通常,  $\Delta < 5\%$  可实现薄膜完全共格外延生长,  $\Delta = 5\% - 25\%$  为半共格外延生长,  $\Delta > 25\%$  将失去晶格匹配能力, 出现应力缓冲层. 因此,

CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜在 Si 上的外延生长  $\Delta = 6.3\%$ , 属于半共格外延. 图 1(b) 显示了 CsSnBr<sub>3</sub> (100) 在 Si (100) 衬底上的半共格外延情况. 随着外延膜厚度的增大, 非共格应力逐渐累积, 最终晶格常数与衬底出现失配, 导致压力松弛. 因此, 半共格生长模式下外延层存在一个临界厚度, 这将导致薄膜与衬底界面的物理失配. 随着厚度增大, 薄膜会由外延生长过渡为取向生长, 缺陷密度增大, 最后完全坍塌失配成为多晶薄膜. 外延 CsSnBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜的临界厚度约为 46 nm, 可由下式估算:

$$\tau = \frac{|a_e^2|}{2|a_e - a_s|}. \quad (2)$$

图 2(a) 是利用上述条件生长在单晶 Si 衬底上 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜典型 XRD 的  $2\theta-\omega$  扫描图, 可明显观察到, 当薄膜厚度为 40 nm 时, CsSnBr<sub>3</sub> 只有位于 15.3° 的 (100) 和 30.8° 的 (200) 衍射峰, 还有单晶 Si 衬底位于 32.9° 的 (200)、69° 的 (400) 衍射峰、61° 的 (400)  $K_{\alpha 2}$  衍射峰以及单晶硅衬底碎晶导致的微弱 Si 衍射峰. 所有的 CsSnBr<sub>3</sub> 峰都可以归因于具有  $Pm\bar{3}m$  空间群的立方钙钛矿的 (100) 峰, 这表明在 Si 衬底上生长出了具有明确  $a$  轴取向的纯外延 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜. 图 2(b) 显示了 Si 和 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜 (110) 的  $\phi$  扫描测量结果, 很明显,

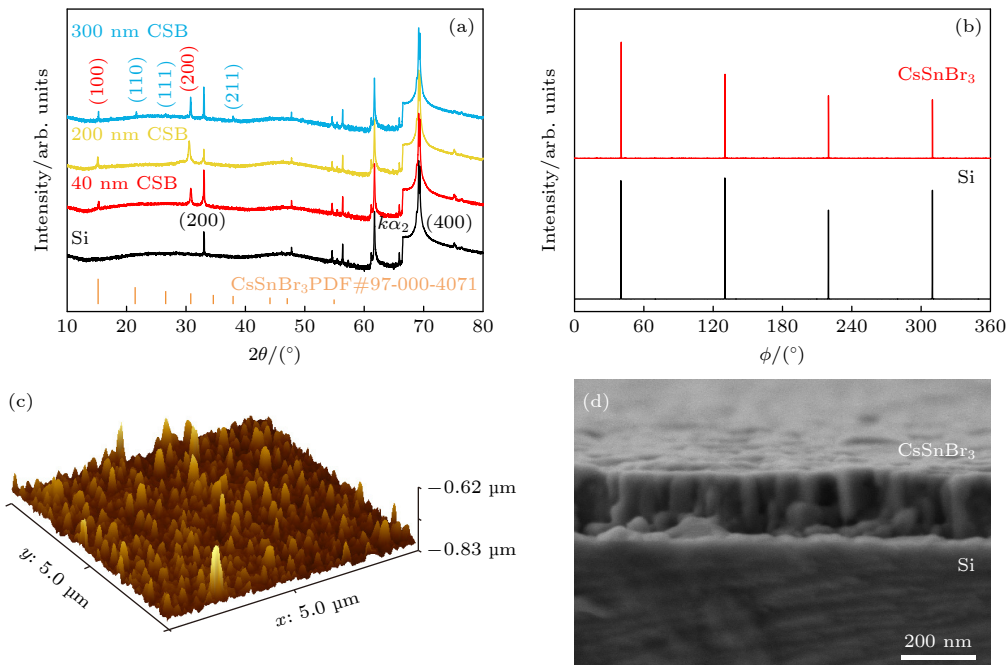


图 2 (a) 在 Si 衬底上的外延不同厚度 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜 XRD 的  $2\theta-\omega$  扫描图; (b) Si (110) 和 CsSnBr<sub>3</sub> (110) 峰的  $\phi$  扫描; (c) CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜的 AFM 图像; (d) 在 Si 衬底上生长的 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜的 SEM 图像

Fig. 2. (a) XRD  $2\theta-\omega$  scan of epitaxial CsSnBr<sub>3</sub> film on Si substrate; (b)  $\phi$  scanning of Si (110) and CsSnBr<sub>3</sub> (110) peaks; (c) AFM image of CsSnBr<sub>3</sub> thin films; (d) SEM image of CsSnBr<sub>3</sub> on Si substrate.

Si 衬底和 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜具有四重对称衍射峰, 对应于 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜在 Si 衬底上立方相对立方相 (cube-on-cube) 的半共格外延生长方式<sup>[14]</sup>. 图 2(c) 为 AFM 所测 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜的表面形貌, 均方根粗糙度 ( $R_q$ ) 为 11.6 nm, 图 2(d) 是 CsSnBr<sub>3</sub>/Si 界面的放大 SEM 横截面图像. 显而易见, 薄膜与衬底结合紧密, 厚度约为 200 nm 的 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜在 Si 衬底上呈现一种致密的取向生长晶体形态, 这归因于薄膜生长尺寸大于其外延临界厚度 (46 nm) 后转变为取向生长模式<sup>[16]</sup>. 当薄膜厚度为 200 nm 时, 没有新的衍射峰出现, 但衍射峰强度随薄膜厚度的增大而升高; 当厚度为 300 nm 时, 出现 (110), (111), (210) 等多晶衍射峰, 这表明 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜处于坍塌失配的多晶生长状态.

各种光谱学表征技术是研究外延 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜光物理特性的重要方法. 如图 3(a) 所示, 在 10 K 低温下 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜在 692 nm 左右具有明显的 PL 峰, 这相对于常温 PL 光谱, 基本排除了温度对薄膜的影响, 更能体现薄膜的本征性质. 10—300 K 范围内的变温 PL 光谱如图 3(b) 所示, 随着 10—300 K 的升温, 峰强增大, 峰位也从

692 nm 蓝移至 669 nm, 反映出带隙随温度升高而增大的性质, 如图 3(c) 所示. 这种行为与大多数半导体的带隙随温度的升高而减小不同, 与已知的 CsSnI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜<sup>[17]</sup> 类似. 由于 CsSnI<sub>3</sub> 的电子有效质量异常大 ( $0.734m_0$ ), 电子-声子相互作用的直接贡献可以忽略不计, 因此,  $E_g(T)$  的变化是由热膨胀的贡献占主导<sup>[18]</sup>. 同理, CsSnBr<sub>3</sub> 的这种与 Varshni 关系<sup>[19]</sup> 相反的现象, 也是 CsSnBr<sub>3</sub> 电子有效质量 ( $0.410m_0$ )<sup>[20]</sup> 较大所导致.

通过 TRPL 测试可进一步了解 CsSnBr<sub>3</sub> 外延薄膜中的光生载流子复合过程. 使用双指数衰减模型拟合光谱, 如图 3(d) 所示, CsSnBr<sub>3</sub> 外延薄膜的两个典型寿命为  $\tau_1 = 0.3$  ns 和  $\tau_2 = 4.7$  ns. 其中,  $\tau_1$  为表面非辐射引起的快速衰减寿命或异质结引起的快速衰减寿命,  $\tau_2$  为光生载流子带间辐射衰减寿命, 平均寿命  $\tau_{\text{avg}} = 1.99$  ns, 远大于溶液法制备 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜的平均寿命 0.24 ns<sup>[21]</sup>, 表明该气相外延薄膜具有较高的结晶质量.

利用 Hall 效应进一步研究了外延 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜的电学性质, 为保证测试的准确性, 选用了在 SrTiO<sub>3</sub> 绝缘衬底生长了类似的外延薄膜样品<sup>[22]</sup>.

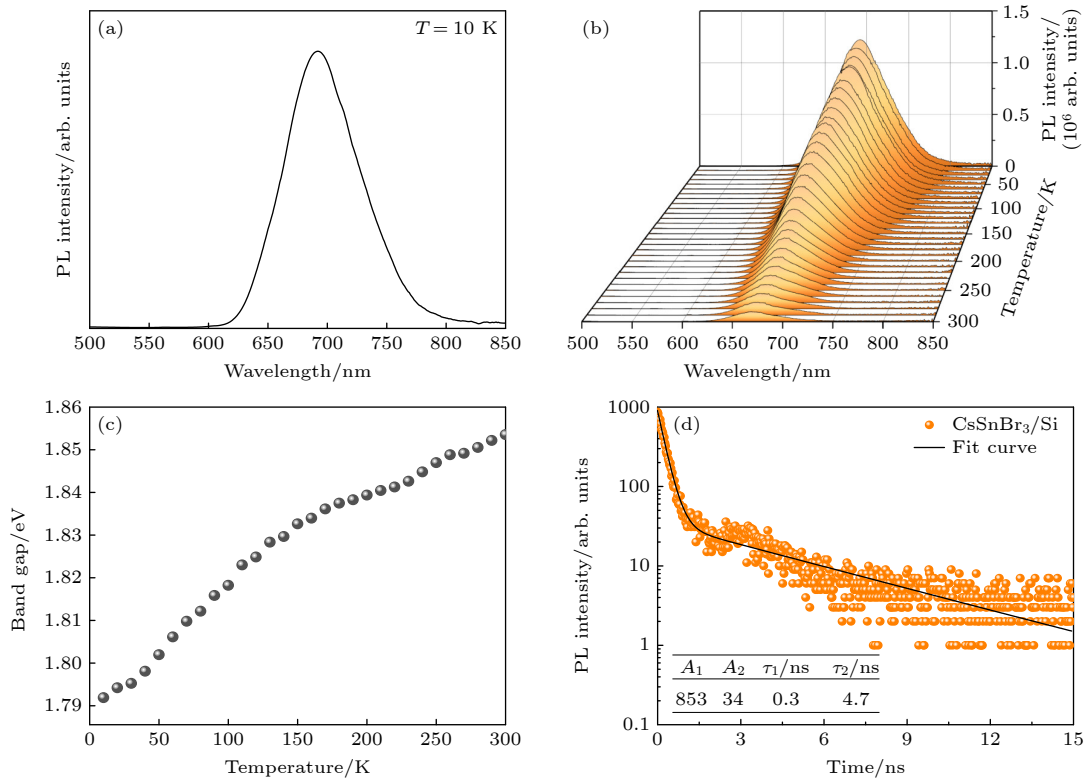


图 3 单晶 Si 衬底外延 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜 (a) 低温 PL 光谱; (b) 变温 PL 光谱; (c) 带隙随温度变化图; (d) 时间分辨荧光光谱 (TRPL)  
 Fig. 3. Single-crystal Si substrate epitaxial CsSnBr<sub>3</sub> films: (a) Low temperature PL spectrum; (b) variable temperature PL spectrum; (c) band gap change with temperature diagram; (d) time-resolved photoluminescence spectroscopy (TRPL).

Hall 测量结果显示 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜是以空穴为主要载流子的 P 型半导体, 同时测得薄膜载流子浓度为  $8.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , 迁移率为  $122 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 这是由于 Sn<sup>2+</sup>部分氧化为 Sn<sup>4+</sup>导致了自发 P 型自掺杂<sup>[23]</sup>. P 型钙钛矿外延薄膜的生长为实现基于 P-CsSnBr<sub>3</sub>/N-Si 异质 PN 结的光探测提供了基础.

具有临界厚度尺度 (约 46 nm) 的钙钛矿薄膜对光的吸收有限, 厚度较大 (如 300 nm) 的薄膜会产生多晶衍射峰, 厚度适中的取向薄膜则可以平衡薄膜结晶质量与其光电性能. 因此, 本文选择 200 nm 厚度的钙钛矿薄膜来构筑 CsSnBr<sub>3</sub>/Si 异质结探测器. 图 4(a) 给出了在线性和对数尺度下器件的暗电流-电压 (*I-V*) 曲线, 呈现出典型的异质结电流整流行为, 起源于 CsSnBr<sub>3</sub> 和 Si 之间形成的异质 PN 结. 图 4(b) 为 CsSnBr<sub>3</sub>/Si 异质结光电探测器在 650 nm 红光的 0—271.62 mW/cm<sup>2</sup> 不同光强条件下的 *I-V* 曲线. 器件光照下拥有明显的光响应, 且光电流随入射光功率增大而增大, 详细信息将在后面介绍. 在反向偏置条件下, 由光激发的电子和空穴来不及复合就被 PN 结的复合电场

驱走. 因此, 反向偏置可以显著提高光载流子的分离和漂移效率.

图 4(c) 显示了该器件在光强为  $271.62 \text{ mW/cm}^2$  的 650 nm 激光照射下不同偏置电压下的开关比. 随着偏置减小, 开关比持续增大, 最大开关比为  $10^4$  左右 (0 V), 这说明该器件具有在零偏置自驱动的能力. 为了评估器件检测高速光信号的能力, 使用 650 nm 激光器与斩波器作为超快光源, 进一步表征了器件的响应/恢复时间, 通常定义为光响应从峰值的 10%(90%) 上升 (下降) 到峰值的 90%(10%) 所需的时间. 图 4(d) 所示为响应/恢复时间为 3.23 ms/4.87 ms, 比先前报道的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶钙钛矿 (24 ms/29 ms)<sup>[24]</sup> 和 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Si 异质结 (41 ms/126 ms)<sup>[25]</sup> 光电探测器更快. 值得一提的是, 受限于仪器 (Keithley 4200-SCS) 的毫秒级采样分辨率, 如果采用更短采样间隔的仪器, 该光电探测器理论上具有更短的响应时间. 以上结果表明, 所制备的 CsSnBr<sub>3</sub> 钙钛矿/Si 异质结光电探测器能够快速检测光信号, 因此在未来的高速光传感应用中具有很大的潜力.

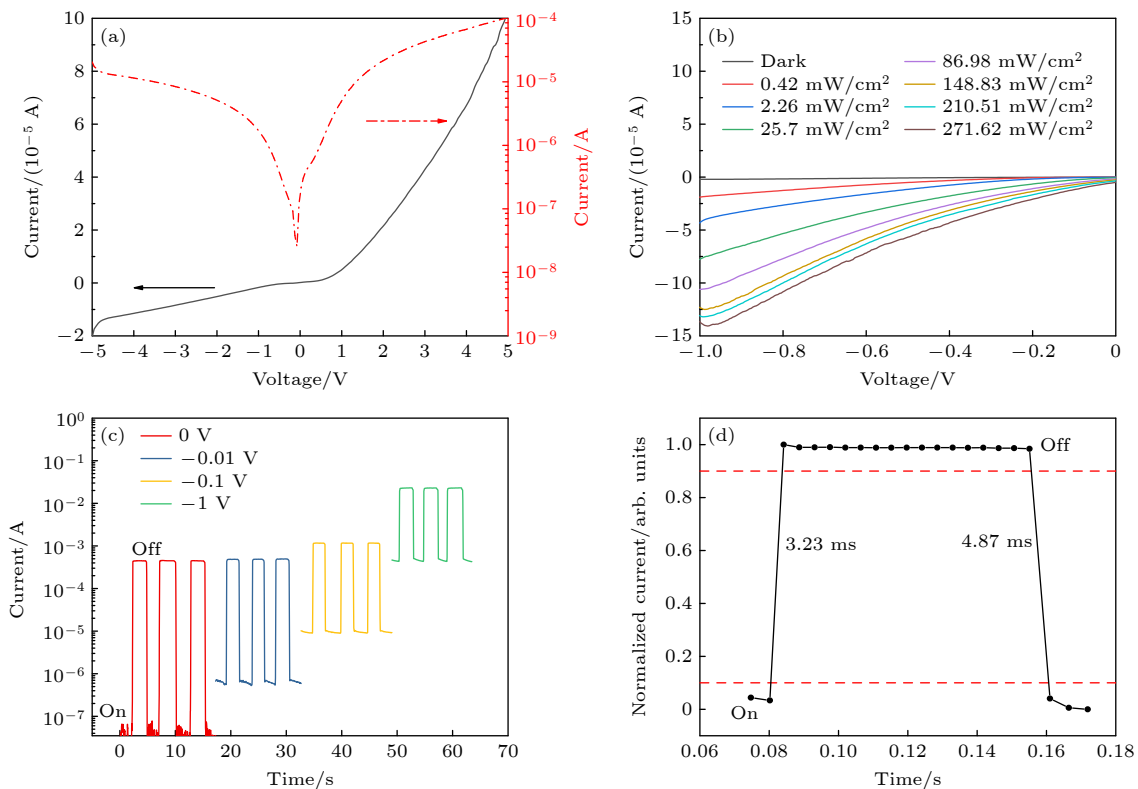


图 4 (a) 光电探测器在暗态下的 *I-V* 曲线; (b) 光电探测器在 650 nm 红光不同光照强度下的 *I-V* 曲线; (c) 光电探测器在不同偏置下的 *I-T* 曲线; (d) 光电探测器的瞬时光响应特性

Fig. 4. (a) *I-V* curve of a photodetector in dark state; (b) *I-V* curve of photodetector under different light intensity of 650 nm laser; (c) *I-T* curves of photodetectors with different biases; (d) instantaneous light response characteristics of photodetectors.

为进一步定量评估 CsSnBr<sub>3</sub>/Si 异质结光电探测器件的光响应性能, 本文在不同探测光强下对器件的光电流 (photocurrent,  $I_p$ )、响应率 (responsivity,  $R$ )、外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 和比探测率 (specific detectivity,  $D^*$ ) 进行系统测量分析. 相关性能参数计算公式如下 [26]:

$$I_p = \alpha P^\theta, \quad (3)$$

$$R = \frac{I_p - I_d}{PA}, \quad (4)$$

$$\text{EQE} = \frac{1240}{\lambda} \times R, \quad (5)$$

$$D^* = R / \sqrt{2e \frac{I_d}{A}}, \quad (6)$$

其中  $I_p$  为光电流,  $I_d$  为暗电流,  $P$  为器件接收照射的光强,  $A$  为器件吸光的有效面积 (0.56 cm<sup>2</sup>),  $\alpha$  表示与光波长有关的常数,  $\theta$  是反映光载流子复合活性的经验值,  $\lambda$  为光波长.  $R$  和 EQE 是评估光电探测器灵敏度的关键参数, 而  $D^*$  是描述光电探测器在噪声环境中检测弱信号的能力.

图 5(a) 绘制了在零偏置、650 nm 光照射条件下, 光电流作为入射光强度的函数. 可以看出, 光电流与入射光功率呈正相关关系, 因为随着入射光功率的增大, 更多的电子-空穴对产生并被内建电场分离后形成更大的光电流. 通过 (3) 式线性拟合得到  $\theta$  的值 0.948, 近似为直线, 非常接近理想值 1, 表明在费米能级和导带边缘之间存在非常低的陷阱态 [27].

通过 (4) 式—(6) 式得出零偏置、650 nm 光照射条件下, 响应率 ( $R$ )、外量子效率 (EQE) 及比探测率 ( $D^*$ ) 随入射光强度的变化关系, 如图 5(b)—(d). 可以观察到随着光功率的增大,  $R$ , EQE 及  $D^*$  同步逐渐下降, 最后保持一个定值. 这主要是因为随着光强的增大, 表面陷阱逐渐被填满, 光电流逐渐趋于饱和并趋于稳定. 在光照强度为 0.42 mW/cm<sup>2</sup> 时, 探测器的  $R$  和 EQE 取得最大值分别为 0.125 mA/W 和 0.0238%; 探测器弱光检测能力的  $D^*$  取得最大值为  $2.1 \times 10^9$  Jones (1 Jones = 1 T), 这表明该器件在零偏压自驱动条件下具有良好的灵敏度和光检测性能.

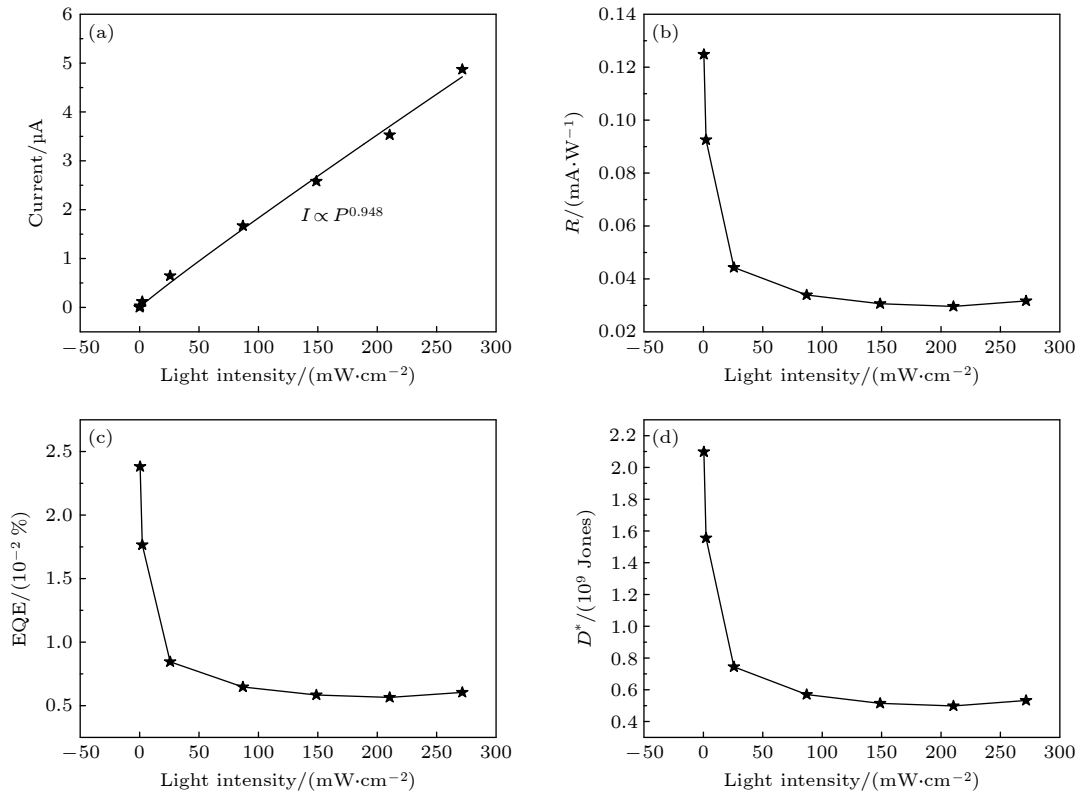


图 5 在 650 nm 红光照射与零偏置下, 光电探测器随不同光强度的光电响应测试 (a)—(d) 分别为光电流 ( $I_p$ )、响应率 ( $R$ )、外量子效率 (EQE)、比探测率 ( $D^*$ )

Fig. 5. Photoelectric response test of photodetector under 650 nm red light irradiation and 0 V bias: (a)  $I_p$  as a function of light intensity; (b)  $R$  as a function of light intensity; (c) EQE as a function of light intensity; (d)  $D^*$  as a function of light intensity.

表 1 不同偏置下 CsSnBr<sub>3</sub>/Si 异质结光电探测器的性能比较  
Table 1. Performance comparison of CsSnBr<sub>3</sub>/Si heterojunction photodetectors with different biases.

Sample	Bias/V	Switch ratio	$R/(\text{mA}\cdot\text{W}^{-1})$	EQE/%	$D^*/\text{Jones}$
CsSnBr <sub>3</sub>	0	$7\times 10^4$	0.125	0.0238	$2.1\times 10^9$
CsSnBr <sub>3</sub>	-0.01	781	0.149	0.0283	$7.77\times 10^8$
CsSnBr <sub>3</sub>	-0.1	119	0.485	0.0926	$7.24\times 10^8$
CsSnBr <sub>3</sub>	-1	50	71	13.5	$2.1\times 10^{10}$

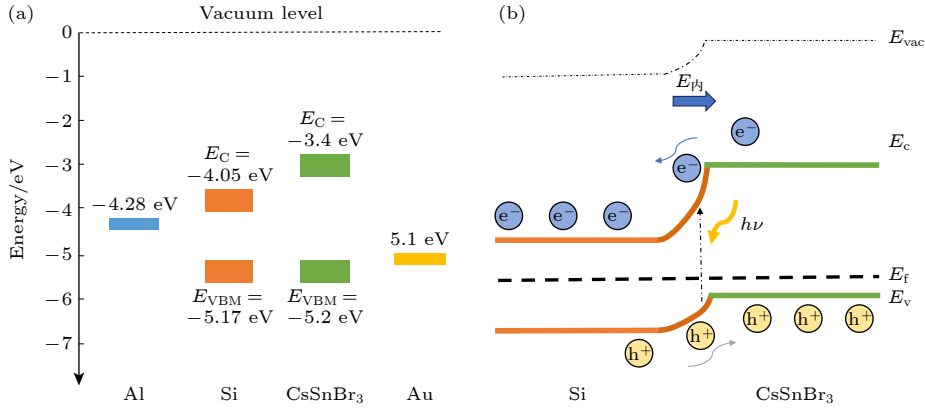


图 6 (a) 光电探测器的能带; (b) 光照条件下异质结工作示意图  
Fig. 6. (a) The energy band of the photodetector; (b) diagram of heterojunction operation under light conditions.

如表 1 所示, 随着负偏置的施加, 器件的开关比持续减小, 探测性能持续提高, 但接近零偏压时, 由于其自驱动特性, 探测性能会提高.  $-1\text{ V}$  偏置比零偏置时器件的探测性能有较大幅度的提高,  $R$  与 EQE 提高 568 倍,  $D^*$  提高 1 个数量级, 最高  $R$ , EQE,  $D^*$  分别为  $71\text{ mA/W}$ ,  $13.5\%$ ,  $2.1\times 10^{10}\text{ Jones}$ . 说明负偏置使 CsSnBr<sub>3</sub> 钙钛矿/Si 异质结光电探测器在灵敏及微光探测领域具有更大的潜力.

众所周知, 半导体异质结的能带接触类型分为 3 种, 分别适用于不同的器件 [28], type-I 的 2 种半导体的能带呈现跨越式排列, 电子与空穴自发地聚集在窄带隙半导体上更适用于发光应用. type-II 的 2 种半导体的能带呈现交错式排列, 实现了电子与空穴在空间上的有效分离, 并减少电子-空穴的重组, 这是光催化、光电池和光电探测的常用方法. 具有断裂间隙的 type-III 结构主要用于隧穿场效应晶体管 (FETs). 本文所展示的光探测器件的高性能可通过图 6 进一步解释 [29]. P-CsSnBr<sub>3</sub> 和 N-Si 相互接触后, 形成了 type-II 异质 PN 结, 由于载流子的扩散作用在 PN 结附近形成了内建电场, 大大抑制了载流子的重组过程. 当 PN 结加反向偏置时, 反向偏置产生的电场与内建电场方向一致, 势垒区电场增强, 这破坏了平衡状态下的扩散

运动与漂移运动, 使漂移流大于扩散流. 少数载流子被内建电场驱走后, 内部的少子补充并形成了反向偏压下的扩散电流. 结中总的反向电流等于边界附近的少数载流子扩散电流之和 [30]. 当器件  $650\text{ nm}$  红光照射时, CsSnBr<sub>3</sub> 吸收入射光子产生大量电子-空穴对并将价带的电子激发到导带, 之后在内外电场作用下, 电子-空穴对被有效分离并于两端电极处收集, 通过外电路输出光电流. Si 衬底上高质量外延生长的 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜, 减少了材料中的缺陷和残余应力, 增强了光捕获能力, 有效促进了光生载流子的分离, 形成了较大的光电流.

## 4 结 论

本工作利用 PLD 外延成功在单晶硅衬底上生长了 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜, 并对样品进行 XRD, AFM, SEM, PL 等测试表征, 探讨单晶硅衬底的 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜生长模式与光物理性质. Hall 效应测试表明, 外延 CsSnBr<sub>3</sub> 薄膜为 P 型半导体, 且样品具有较高迁移率 ( $122\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ). 暗态下, CsSnBr<sub>3</sub>/Si 异质 PN 结表现出异质结电流整流行为. 以  $650\text{ nm}$  为代表进行可见光探测性能研究, 展现出  $10^4$  开关比, 毫米级响应/恢复时间, 零偏压下最高响应率

为 0.125 mA/W, 在 -1 V 偏置下响应率可升高至 71 mA/W. 因此, 这项工作通过 PLD 外延技术实现了钙钛矿半导体与经典硅衬底的结合, 展示了硅基/钙钛矿异质 PN 结型光探测器的快速、灵敏应用, 为新型异质结光电探测器的研制提供了新思路. 总而言之, 基于单晶硅衬底的气相钙钛矿半导体外延技术, 不仅为与现代微电子器件集成提供便利, 更提供了多种材料组合制造光电器件的平台.

## 参考文献

- [1] Wang T, Liang H L, Han Z Y, Sui Y X, Mei Z X 2021 *Adv. Mater. Technol.* **6** 2000945
- [2] Wang S I, Wu C, Wu F M, Zhang F B, Liu A P, Zhao N, Guo D Y 2021 *Sens. Actuators A* **330** 112870
- [3] Wan X, Xu Y, Guo H W, Shehzad K, Al A, Liu Y, Yang J Y, Dai D X, Lin C T, Liu L W, Cheng H C, Wan F Q, Wang X M, Lu H, Hu W D, Pi X D, Da Y P, Luo J K, Hasan T, Duan X F, Li X M, Xu J B, Yang D R, Ren T L, Yu B 2017 *NPJ 2D Mater. Appl.* **1** 4
- [4] Ran S, Glen T S, Li B, Shi D, Choi I S, Fitzgerald E A, Boles S T 2020 *Nano Lett.* **20** 3492
- [5] Li Z W, Luo J L, Hu S Q, Liu Q, Yu W J, Lu Y M, Liu X K 2020 *Photonics Res.* **8** 799
- [6] Shi K X, Li J H, Xiao Y C, Guo L, Chu X Y, Zhai Y J, Zhang B L, Lu D X, Rosei F 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 31382
- [7] Wang B, Li J K, Wang W Z, Liu B, Liu Z M 2019 *China Powder Sci. Technol.* **25** 63 [王波, 李金凯, 王文志, 刘斌, 刘宗明 2019 *中国粉体技术* **25** 63]
- [8] Heo J H, Park J K, Yang Y M, Lee D S, Im S H 2021 *iScience* **24** 102927
- [9] Dong H, Ran C X, Gao W Y, Sun N, Liu X, Xia Y D, Chen Y H, Huang W 2021 *Adv. Energy Mater.* **12** 2102213
- [10] Wang L L, Chen P, Kuttipillai P S, King I, Staples R, Sun K, Lunt R R 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 32076
- [11] Xu W L, Yuan H C, Yang X Y, Zhang Y N, Zheng M 2021 *Physica E* **134** 114843
- [12] Liu D, Yin Y X, Liu F J, Miao C C, Zhuang X M, Pang Z Y, Xu M S, Ming C, Yang Z X 2022 *Rare Metals* **41** 1753
- [13] Liu D, Liu F J, Zhang J, Sa Z X, Wang M X, Yip S P, Wan J C, Li P S, Yang Z X 2023 *J. Electron. Sci. Technol.* **21** 100196
- [14] Zhou Y, Yuan B L, Wei H M, Xu F, Li Y J, Chen X, Cao B Q 2022 *Appl. Phys. Lett.* **120** 112109
- [15] Wang X, Li Y W, Xu Y B, Pan Y Z, Zhu C Y, Zhu D J, Wu Y, Li G W, Zhang Q, Li Q, Zhang X B, Wu J, Chen J, Lei W 2020 *Chem. Mater.* **32** 4973
- [16] Wang Q X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3757 (in Chinese) [王庆学 2005 *物理学报* **54** 3757]
- [17] Huang L Y, Lambrecht W R L 2013 *Phys. Rev. B* **88** 165203
- [18] Yu C L, Chen Z, Wang J J, Pfenninger W, Vockic N, Kenney J T, Shum K 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 063526
- [19] O'Donnell K P, Chen X 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 2924
- [20] Gao L K, Zhao X H, Diao X F, Tang T Y, Tang Y L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 158801 (in Chinese) [高立科, 赵先豪, 刁心峰, 唐天宇, 唐延林 2021 *物理学报* **70** 158801]
- [21] Heo J M, Cho H, Lee S C, Park M H, Kim J S, Kim H, Park J, Kim Y H, Yun H J, Yoon E, Kim D H, Ahn S, Kwon S J, Park C Y, Lee T W 2022 *ACS Energy Lett.* **7** 2807
- [22] Yuan B L, Wei H M, Li J W, Zhou Y, Xu F, Li J K, Cao B Q 2021 *ACS Appl. Electron. Mater.* **3** 5592
- [23] Zhang J J, Zhong Y 2022 *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** e202212002
- [24] Ramasamy P, Lim D H, Kim B, Lee S H, Lee M S, Lee J S 2016 *ChemComm* **52** 2067
- [25] Lin H D, Liu X Z, Fang H, Zhou Q, Zhang E L, Yan X, Leng C Q, Zhang F Y 2018 *Gongneng Cailiao* **49** 6163 (in Chinese) [林煌丁, 刘相志, 方浩, 周全, 张恩亮, 严鑫, 冷重钱, 张风燕 2018 *功能材料* **49** 6163]
- [26] Guo Y, Sun Y M, Song W D 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 218501 (in Chinese) [郭越, 孙一鸣, 宋伟东 2022 *物理学报* **71** 218501]
- [27] Liang Z, Zeng P, Liu P, Zhao C, Xie W, Mai W 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 19158
- [28] Yu W L, Li F, Huang T, Li W, Wu T 2023 *Innovation (Camb)* **4** 100363
- [29] Li B H, Long R Y, Yao Q S, Zhu Z H, Mi Q X 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 3699
- [30] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2008 *Semiconductor Physics* (7th Ed.) (Beijing: Electronics Industry Press) p188 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2008 *半导体物理学* (第七版)(北京: 电子工业出版社) 第 188 页]

# High-performance CsSnBr<sub>3</sub>/Si PN heterojunction photodetectors prepared by pulsed laser deposition epitaxy\*

Wang Ai-Wei<sup>1)</sup> Zhu Lu-Ping<sup>1)</sup> Shan Yan-Su<sup>1)</sup> Liu Peng<sup>2)</sup>  
Cao Xue-Lei<sup>2)</sup> Cao Bing-Qiang<sup>1)†</sup>

1) (*School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China*)

2) (*Nuchip Photoelectric Technology Co., Ltd, Zaozhuang 277299, China*)

( Received 13 October 2023; revised manuscript received 20 November 2023 )

## Abstract

Halide perovskite semiconductors have outstanding physical properties such as high light absorption coefficient, large carrier diffusion length, and high photoluminescence quantum efficiency, and demonstrate significant potential applications in optoelectronic devices such as photodetectors and solar cells. However, the toxicity and environmental instability associated with lead-based perovskites significantly limit their applications. An attractive solution is substituting tin for lead in perovskites and growing high-quality tin-based perovskite films. In this study, we adopt the pulsed laser deposition method to achieve the epitaxial growth of CsSnBr<sub>3</sub> films on silicon substrates. The morphologies, optical and electrical properties of the CsSnBr<sub>3</sub> films, as well as the CsSnBr<sub>3</sub>/Si heterojunction detectors, are comprehensively investigated with various characterization techniques, including XRD  $2\theta$ - $\omega$  and  $\phi$  scans, atomic force microscope, scanning electron microscope, photoluminescence and time-resolved photoluminescence spectroscopy, and Hall electrical measurements. The results indicate that such a CsSnBr<sub>3</sub> film grows epitaxially onto the silicon substrate via a face-to-face mode. Interestingly, an unusual temperature-dependent bandgap increase is found to be due to the high electron effective mass of CsSnBr<sub>3</sub>. The CsSnBr<sub>3</sub> film shows the P-type semiconductor behavior with a high mobility of 122 cm<sup>2</sup>/(V·s), enabling the formation of an ideal Type-II heterojunction with the silicon substrate. The CsSnBr<sub>3</sub>/Si semiconductor heterojunction detector exhibits distinctive heterojunction PN diode characteristics in the dark and a pronounced photoresponse under illumination. At zero bias, the detector displays a switch ratio exceeding 10<sup>4</sup>, responsivity of 0.125 mA/W, external quantum efficiency of 0.0238%, detectivity ( $D^*$ ) of 2.1×10<sup>9</sup> Jones, response time 3.23 ms, and recovery time of 4.87 ms. Under a small bias of -1 V, the switch ratio decreases to 50, but responsivity and external quantum efficiency increase by 568 times. The detectors can maintain self-powered operation state with a high switch ratio of 10<sup>4</sup>, millisecond-level response time and millisecond-level recovery time. In conclusion, this work presents a self-powering, high-performance photodetector based on CsSnBr<sub>3</sub> epitaxial films integrated with silicon substrates.

**Keywords:** epitaxial, perovskite film, heterojunction, photodetector

**PACS:** 85.30.-z, 68.55.ag, 72.40.+w, 73.40.Lq

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231645

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2022YFC3700801), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51872161), and the Science and Technology Bureau of Jinan, China (Grant No. 2020GXRC020).

† Corresponding author. E-mail: mse\_caobq@ujn.edu.cn



利用脉冲激光沉积外延制备CsSnBr<sub>3</sub>/Si异质结高性能光电探测器

王爱伟 祝鲁平 单衍苏 刘鹏 曹学蕾 曹丙强

**High-performance CsSnBr<sub>3</sub>/Si PN heterojunction photodetectors prepared by pulsed laser deposition epitaxy**

Wang Ai-Wei Zhu Lu-Ping Shan Yan-Su Liu Peng Cao Xue-Lei Cao Bing-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 058503 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231645

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231645>

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>

多孔GaN/CuZnS异质结窄带近紫外光电探测器

Narrowband near-ultraviolet photodetector fabricated from porous GaN/CuZnS heterojunction

物理学报. 2022, 71(21): 218501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220990>

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 spectrum and photoelectronic multiplication

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

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<sub>2</sub>光电探测器

Air-stable CsPbIBr<sub>2</sub> photodetector via dual-ligand-assisted solution strategy

物理学报. 2022, 71(11): 116801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212143>

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>