

# 基于 $\text{TiO}_2$ 纳米柱的多波段响应 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿光电探测器\*

孙堂友 余燕丽 覃祖彬 陈赞辉<sup>†</sup> 陈均丽 江玥 张法碧<sup>‡</sup>

(桂林电子科技大学, 广西精密导航技术与应用重点实验室, 桂林 541004)

(2023 年 12 月 6 日收到; 2023 年 12 月 30 日收到修改稿)

全无机无铅双钙钛矿材料 ( $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ) 具有载流子寿命长、稳定性高和禁带宽度适中等优点, 近年来在光电探测器的应用研究上受到广泛关注. 本文通过将水热法生长的  $\text{TiO}_2$  纳米柱阵列嵌入到  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  层中形成紧密的核壳结构, 增大两者的物理接触面积, 提高光电探测器电子注入与电荷分离的效率. 此外,  $\text{TiO}_2$  纳米柱阵列还可以有效减小光在器件表面的反射损耗, 增强  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的光捕获能力. 实验结果表明, 基于  $\text{TiO}_2$  纳米柱的多波段响应  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  双钙钛矿光电探测器在 365 nm 及 405 nm 多个波长均能激发高光响应且有良好稳定性和重复性, 所得平均开关比分别为 522 和 2090, 以  $0.056 \text{ W/cm}^2$  固定光强激发, 响应度分别为  $0.019 \text{ A/W}$  和  $0.057 \text{ A/W}$ , 比探测率分别为  $1.9 \times 10^{10}$  Jones 和  $5.6 \times 10^{10}$  Jones. 相比于传统  $\text{TiO}_2$  薄膜型  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  光电探测器, 平均开关比分别提升 65 倍和 110 倍, 响应度分别提升 35% 和 256%, 比探测率分别提升 6.9 倍和 25 倍. 上述结果表明, 基于  $\text{TiO}_2$  纳米柱的多波段响应  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  双钙钛矿光电探测器可为提高光电器件的效率提供参考方案.

**关键词:**  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ , 光电探测器,  $\text{TiO}_2$  纳米柱, 多波段响应

**PACS:** 85.60.Gz, 81.15.-z, 81.05.-t

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231919

## 1 引言

光电探测器因具有响应度高、响应速度快、功耗低、稳定性好、加工成本低等优点而被广泛用于环境监测、医学分析、安全监视、光通信与生物传感等领域<sup>[1]</sup>. 铅基有机-无机杂化钙钛矿材料 ( $\text{MAPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{FAPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 等) 因具有光吸收系数大、载流子迁移率高、载流子扩散长度长、溶液可加工等优点, 而成为了光电探测器的理想候选材料之一<sup>[2-6]</sup>. 近年来通过采用铅基有机-无机杂化钙钛矿作为光吸收体, 在开

发高性能和低成本的钙钛矿光电探测器方面取得了许多突破, 但铅的毒性以及  $\text{MA}^+$ ,  $\text{FA}^+$  等有机离子的不稳定性始终阻碍着铅基有机-无机杂化钙钛矿光电探测器的进一步发展<sup>[7-10]</sup>. 因此, 寻找全无机、无铅的钙钛矿替代材料成为了各国研究人员努力的目标. 在这种背景下, 因为金属 Sn 具有与 Pb 相似的离子半径和电子结构, 基于  $\text{Sn}^{2+}$  的无机卤化物钙钛矿成为研究热点. Chang 等<sup>[11]</sup> 利用 Sn-Pb 混合钙钛矿制备的高性能近红外光电探测器比探测率高达  $7.09 \times 10^{10}$  Jones, 响应度达到  $0.53 \text{ A/W}$ . Chang 等<sup>[12]</sup> 基于 Sn-Pb 钙钛矿薄膜的近红外光电探测器, 研究得到其具有  $5.26 \times 10^5 \text{ V/W}$

\* 广西自然科学基金 (批准号: 桂科 AD23026253)、国家自然科学基金 (批准号: 52262022, 62205080)、广西精密导航技术与应用重点实验室 (批准号: DH202202, DH202302) 和广西类脑计算与智能芯片重点实验室开放基金 (批准号: BCIC-23-K6) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zhchen@guet.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: zhangfabi@outlook.com

的大光电压响应度, 83 dB 的宽线性动态范围, 以及在 0 偏压下 350  $\mu\text{s}$  的快速响应速度. 然而, 在环境条件下钙钛矿中的  $\text{Sn}^{2+}$  离子不稳定极易氧化为  $\text{Sn}^{4+}$ , 成膜过程中易被排除在钙钛矿晶格之外而留下大量锡空位, 从而会在钙钛矿材料中导致 p 掺杂, 使载流子寿命缩短, Urbach 能量增高, 严重损耗开路电压, 降低光电探测器的性能和可重复性<sup>[13]</sup>. 因此, 目前制备具有良好本征稳定性且溶液可加工性的  $\text{Sn}^{2+}$  基无铅钙钛矿材料应用于光电器件是非常困难的<sup>[14-17]</sup>.

近年, 用  $\text{Cs}^+$  代替  $\text{MA}^+$ ,  $\text{FA}^+$  等有机离子, 再用一个单价  $\text{B}^+$  和一个三价  $\text{B}^{3+}$  离子取代两个二价  $\text{Pb}^{2+}$  离子的方法形成的具有  $\text{A}_2\text{B}^+\text{B}^{3+}\text{X}_6$  结构的全无机无铅四元双钙钛矿材料, 如  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$  和  $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$  等, 由于其固有的高化学稳定性、低毒性、低载流子有效质量和高电导率等优点, 在光电探测器的相关应用研究上引起了广泛关注<sup>[18,19]</sup>. 在众多双钙钛矿结构的材料中, 由于  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  具有载流子寿命长、湿热稳定性高、禁带宽度适中等优异特性, 使其成为了目前最有前途的双钙钛矿结构光电器件材料之一<sup>[20]</sup>. 目前, 通过采用精心选择的有机溶剂和良好控制的低压辅助工艺制备的质量良好的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  双钙钛矿薄膜已被广泛应用于光电探测器领域当中. 然而, 由于  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  的激子结合能高达 220 meV, 扩散长度短至 70—200 nm, 且与电子传输层 (ETL) 材料的能带失配, 这导致  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  光电器件表面处产生非辐射复合以及能量损失大<sup>[21]</sup>. 因此, 选择和采用具有高迁移率、低缺陷状态和能级结构匹配合适的 ETL 以提升电子的注入和输运速度, 是提高  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿光电探测器性能的关键.

目前  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿光电探测器常用的 ETL 材料是金属氧化物 ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  和  $\text{ZnO}$  等), 其中因为  $\text{ZnO}$  具有高电子迁移率和低制造温度等优点而被广泛报道, 但  $\text{ZnO}$  的疏水性表面导致生长在其上的钙钛矿薄膜覆盖效果不佳, 易产生针孔<sup>[22,23]</sup>. Peng 等<sup>[24]</sup> 通过添加离子溶液 (1-3 甲基咪唑碘化 (DMII)), 将  $\text{ZnO}$  与硫族化合物结合, 有效提高了  $\text{ZnO}$  上生长的钙钛矿薄膜质量, 制备的  $\text{ZnO}/\text{MAPbI}_3$  光电探测器具有 2.73 A/W 的高响应度和  $1.09 \times 10^{12}$  Jones 的优异比探测率.  $\text{TiO}_2$  作为一个典型的 n 型宽带隙半导体, 具有与  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$

钙钛矿材料能级匹配性好、稳定性高、易加工制备、成本低等特点. 相较  $\text{ZnO}$  材料,  $\text{TiO}_2$  具有更优秀的表面亲水特性. 因此, 在  $\text{TiO}_2$  上生长的钙钛矿薄膜具有更好的覆盖性以及更优的薄膜质量<sup>[25]</sup>. Yuan 等<sup>[26]</sup> 利用原子层沉积生长低缺陷  $\text{TiO}_2$  薄膜, 在其上生长的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿薄膜质量良好、晶粒大且无明显针孔、均匀性良好, 由其制备的全无机  $\text{TiO}_2/\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  异质结光电探测器具有自供电特性、高紫外线稳定性和  $10^{-10}$  A 的低暗电流等优越性能.

大量研究表明半导体纳米棒或纳米柱阵列可以减少光反射损耗, 抑制激子复合动力学, 提高光电器件的电荷输运效率<sup>[27-29]</sup>. 因此本文利用水热法在沉积了  $\text{TiO}_2$  种子层 (SL) 的导电基底直接生长  $\text{TiO}_2$  纳米柱 (简称  $\text{TiO}_2$  NPs 或  $\text{TiO}_2$  SL@NPs) 阵列. 通过一步旋涂法将无机  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿薄膜沉积到  $\text{TiO}_2$  NPs 结构上方, 形成连续且紧密的核壳包裹结构, 将  $\text{TiO}_2$  NPs 深嵌入  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜中以增大物理接触.  $\text{TiO}_2$  NPs 与  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  界面能带匹配可以提高电荷分离效率, 且垂直生长的纳米柱阵列还提供了一个直接的电子传输路径. 此外,  $\text{TiO}_2$  NPs 可以引导入射光, 增加入射光在器件中的传输路径, 从而提高  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的光捕获效率. 因此, 在 365 nm 紫外光和 405 nm 深蓝光两种不同的光照条件下, 相较  $\text{TiO}_2$  SL ETL 光电探测器,  $\text{TiO}_2$  NPs ETL 光电探测器的平均开关比分别提升了 65 倍和 110 倍, 固定入射光强度, 响应度分别提升了 35% 和 256%, 比探测率分别提升了 6.9 倍和 25 倍.

## 2 实验

### 2.1 实验材料

乙二醇胺 ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , 99%, 分析纯)、二甲基亚砜 (DMSO, 99.7%)、溴化铯 ( $\text{CsBr}$ , 99.5%) 和溴化银 ( $\text{AgBr}$ , 99.9%) 购自上海麦克林生化科技有限公司, 溴化铋 ( $\text{BiBr}_3$ ,  $\geq 98\%$ ) 购自于默克生物, 掺氟氧化锡导电玻璃 (FTO) 购自华南湘城科技有限公司, 钛酸四丁酯 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ , 分析纯) 购自亚泰联合化工有限公司, 盐酸 ( $\text{HCl}$ , 分析纯)、无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , 分析纯)、丙酮 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , 分析纯) 购自四川西陇科学有限公司.

## 2.2 器件制造

图 1 给出了利用  $\text{TiO}_2$  SL@NPs 作为 ETL 的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿光电探测器的详细制备过程. 本文所用的  $\text{TiO}_2$  NPs 采用传统的一步水热法在长有  $\text{TiO}_2$  SL 的掺氟氧化锡 (FTO) 玻璃衬底上制备. FTO 玻璃基底依次用丙酮、异丙醇、乙醇和去离子水超声清洗, 用氮气枪吹干后, 再用氧等离子体处理 20 min 去除 FTO 玻璃表面的有机物备用. 取 7.1 mL 乙醇, 0.2 mL 去离子水, 0.6 mL 二乙醇胺和 2.1 mL 钛酸四丁酯在试剂瓶中充分搅拌混合, 并将其放入超声池中超声 1 h, 制得  $\text{TiO}_2$  SL 前驱体溶液. 通过以低速 600 rad/min 旋涂 6 s, 高速 3000 rad/min 旋涂 30 s 的程序旋涂溶液并在 500 °C 下退火 1 h 在 FTO 基底上生长  $\text{TiO}_2$  SL, 如图 1(a) 所示. 将 0.3 mL 的钛酸四丁酯溶解在 1:1 的盐酸、水混合溶液中制备  $\text{TiO}_2$  NPs 生长溶液. 将生长了  $\text{TiO}_2$  SL 的 FTO 玻璃放入 120 °C 的  $\text{TiO}_2$  NPs 生长溶液中浸泡 4 h, 最后将其放入马弗炉中 450 °C 退火 2 h, 生长完成的  $\text{TiO}_2$  NPs 如图 1(b) 所示.

在沉积  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿层之前, 将沉积了  $\text{TiO}_2$  NPs 的基底再次用氧等离子体清洁处理备用. 本文制备  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  吸收层使用的是一步旋涂法搭配低压辅助在环境条件下进行沉积. 取 213 mg CsBr, 188 mg AgBr, 225 mg  $\text{BiBr}_3$  溶解在 1 mL 的 DMSO 中形成浓度为 0.5 mol/L 的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  前驱体溶液, 将混合物加热至 75 °C

并持续搅拌数小时直至粉末完全溶解. 如图 1(c) 所示, 旋涂前将装有  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  前驱体溶液的试剂瓶和氧等离子体处理后的长有  $\text{TiO}_2$  NPs 的基底放在 75 °C 的热板上预热 10 min. 预热后以低速 600 rad/min 旋涂 6 s, 高速 3000 rad/min 旋涂 30 s 的旋涂流程沉积  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜 (图 1(d)). 旋涂结束后如图 1(e) 所示迅速将器件移至低压设备中, 在 5 Pa 以下的低压中静置 10 min, 随后将其放在 285 °C 的热板上退火 5 min (图 1(f)). 最后, 如图 1(g) 所示, 使用掩膜版通过热蒸镀将 Au 电极沉积在  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜上. 图 1(h) 展示了本文制得的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL@NPs 光电探测器的三维结构示意图.

## 2.3 器件表征

通过扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-IT500 HR) 表征样品表面形态. 样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱由 X 射线衍射仪 (Empyrean, 测试电压 45 kV, 测试电流 40 mA, 扫描速度 1 (°)/min) 获得. 通过采用紫外可见近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR, UV3600PLUS) 和光致发光 (PL, 日立 F 4700 荧光分光光度计, 扫描速度 1200 nm/min, 激发波长 310 nm) 分析了样品的光学特性. 在 365 nm 紫外光源和 405 nm 深蓝光源下使用 Keithley 2636B 源表单元在 -3—3 V 范围内测量样品的电流-电压 ( $I$ - $V$ ) 特性, 在 0 V 的固定偏压条件下测量样品的时域光响应 ( $I$ - $T$ ) 特性.

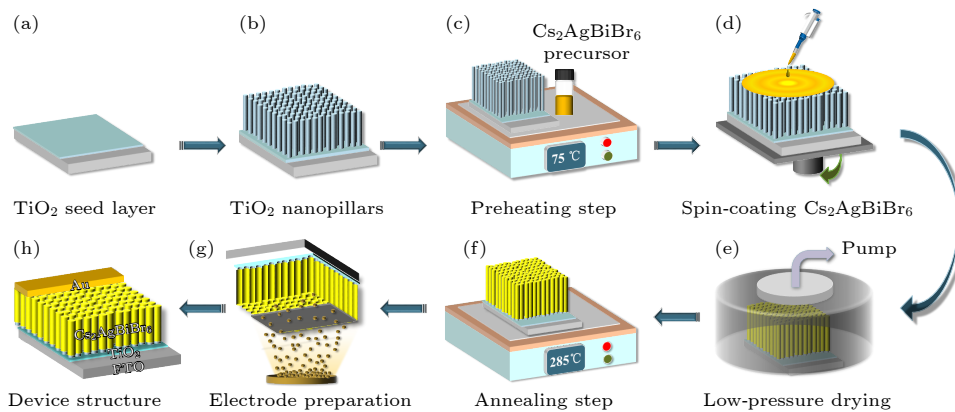


图 1  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL@NPs 光电探测器制备工艺 (a)  $\text{TiO}_2$  SL 的形成; (b)  $\text{TiO}_2$  NPs 的生长; (c) 前驱体溶液和基底的预热处理; (d) 旋涂法沉积  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜; (e) 低压辅助处理; (f) 退火处理; (g) 热蒸镀沉积 Au 电极; (h) 钙钛矿光电探测器三维结构示意图

Fig. 1. Preparation process of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL@NPs photodetectors: (a) Formation of  $\text{TiO}_2$  SL; (b) growth of  $\text{TiO}_2$  NPs; (c) preheating treatment of precursor solution and substrate; (d) spin-coating method for deposition of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  thin film; (e) low pressure auxiliary treatment; (f) annealing treatment; (g) thermal vapour deposition of Au electrodes; (h) schematic diagram of three-dimensional structure of perovskite photodetectors.

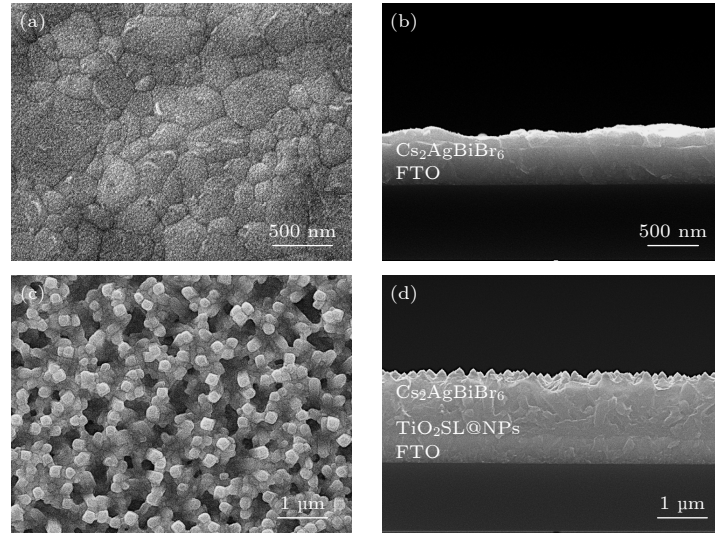


图 2 (a), (b)  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{FTO}$  器件表面和截面的 SEM 图; (c), (d)  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2 \text{SL@NPs}/\text{FTO}$  器件表面和截面的 SEM 图  
 Fig. 2. (a), (b) SEM of the surface and cross-section of the  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{FTO}$  device, respectively; (c), (d) SEM of the surface and cross-section of the  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2 \text{SL@NPs}/\text{FTO}$  device, respectively.

### 3 结果与分析

为揭示  $\text{TiO}_2 \text{SL@NPs}$  ETL 提升  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿光电探测器的性能的主要原因, 本文进行了一系列表面形态以及光学特性的表征. 图 2(a), (b) 为利用在  $\text{TiO}_2 \text{SL@NPs}$  基底上沉积钙钛矿的相同实验流程在 FTO 玻璃衬底上生长的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的表面与横截面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像. 从图 2(a) 可以看出, 以该实验流程制备的钙钛矿薄膜呈现平滑致密的形态且具有高表面覆盖率. 组成  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的晶粒较大, 晶粒尺寸大多分布在 200—400 nm 的范围之内, 有部分晶粒的尺寸可达 900 nm 左右, 且与 Xiao 等<sup>[30]</sup> 以及 Qin 等<sup>[31]</sup> 报道的不同, 成膜表面并未观察到明显的针孔与杂质. 从图 2(b) 可以清晰看到, 堆积密集的亚微米级晶粒以及钙钛矿与衬底之间明显均匀的分界面 ( $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  厚度在 130 nm 左右), 表明本文所制的钙钛矿具有良好的薄膜质量与结晶度. 图 2(c), (d) 分别展示了  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2 \text{SL@NPs}/\text{FTO}$  器件的表面和横截面的 SEM 图像, 可以清晰看出所制备的  $\text{TiO}_2 \text{SL@NPs}$  的基本形态, 微纳级别的  $\text{TiO}_2$  柱子, 具有 1.2  $\mu\text{m}$  左右的通用高度, 分布均匀, 以基本相同的几何形状垂直排列在表面上. 钙钛矿对  $\text{TiO}_2$  具有良好的覆盖效果, 形成了紧密且连续的核壳结构, 这样良好的包裹状态有利于提升器件的载流子传输效率.

为表征光电探测器每一层的晶体结构, 进行 XRD 分析.  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{FTO}$  和  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2 \text{SL@NPs}/\text{FTO}$  器件的 XRD 图谱如图 3 所示, 位于  $13.39^\circ$ ,  $15.53^\circ$ ,  $22.07^\circ$ ,  $27.16^\circ$ ,  $31.51^\circ$ ,  $35.35^\circ$ ,  $38.88^\circ$ ,  $45.23^\circ$  的主衍射峰分别属于  $\text{Cs}_2\text{BiAgBr}_6$  晶体的 (111), (002), (022), (222), (004), (024), (224) 和 (044) 晶面, 这与 Slavney 等<sup>[32]</sup> 报道的结果相同, 表明本文制得了纯相  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜. 此外, 在  $35.97^\circ$  和  $41.12^\circ$  附近出现了明显的  $\text{TiO}_2$  特征衍射峰, 分别对应金红石  $\text{TiO}_2$  的 (101) 和 (111) 晶面, 与文献<sup>[33]</sup> 报道相符, 表明通过水热法制得的样品为金红石  $\text{TiO}_2$  纳米柱. 图 4 为  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2 \text{SL@NPs}$  钙钛矿光电探测器在光照条件下的工作机制图.

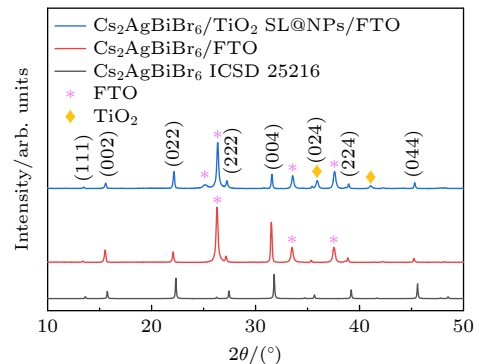


图 3  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  层和  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2 \text{SL@NPs}$  层的 XRD 图, 其中  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  的模拟 XRD 图由参考文献<sup>[32]</sup> 获得  
 Fig. 3. XRD patterns of the  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  layer and the  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2 \text{SL@NPs}$  layer, where the simulated XRD patterns of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  were obtained from Ref. <sup>[32]</sup>.

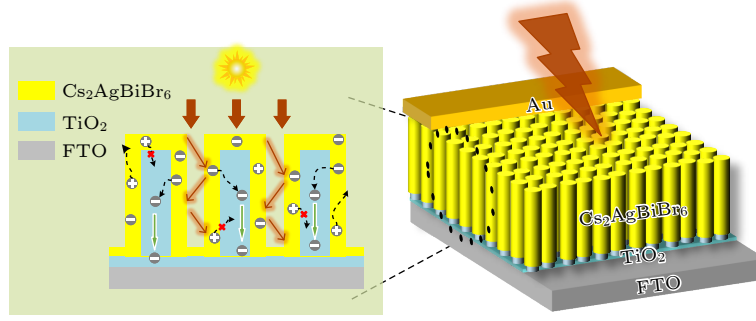

 图 4  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL@NPs 钙钛矿光电探测器在光照条件下的工作机制图

 Fig. 4. Mechanism of operation of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL@NPs perovskite photodetectors in light conditions.

众所周知, 光电探测器最终光电流值取决于  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的光吸收效率, 因此高吸光度对于随后载流子的产生、分离和传输非常有益. 而载流子是否能够有效地传输至电极形成电流也是至关重要的. 所以为评估  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜光电探测器的光学性质以及了解  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜和 ETL 界面处的电荷注入和复合动力学, 在室温下表征了紫外-可见吸收光谱和稳态 PL 光谱. 图 5(a) 展示了  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2\text{SL@NPs}/\text{FTO}$ ,  $\text{TiO}_2\text{SL@NPs}/\text{FTO}$  以及  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{FTO}$  结构器件的吸收光谱, 与无  $\text{TiO}_2$  ETL 的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜器件相比, 具有  $\text{TiO}_2$  SL@NPs ETL 的钙钛矿光电探测器在各个波段尤其是 550—700 nm 的可见光波段的吸收有了明显的提升, 这是由于  $\text{TiO}_2$  NPs 可以将入射光限制在纳米柱附近来调节光场, 使钙钛矿层有更好的光吸收<sup>[34]</sup>.

图 5(b) 呈现了在  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{FTO}$  以及  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL@NPs/FTO 结构上测量的 PL 光谱图. 在 FTO 玻璃衬底上直接生长的钙钛矿薄膜由于没有明显的电荷转移而表现出较高的 PL 强度. 而在  $\text{TiO}_2$  SL@NPs/FTO 基底上,  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿薄膜与  $\text{TiO}_2$  ETL 之间发生了有效的电荷注入, 所以其 PL 强度淬灭到在 FTO 衬底上生长的钙钛矿薄膜的峰值强度的 76.1%. 这是由于纳米柱状的传输层与钙钛矿吸收层形成了一种径向的包裹状态, 如图 4 所示, 可以有效增大吸收层与传输层的接触面积, 减小载流子的传输距离<sup>[35]</sup>. 并且  $\text{TiO}_2$  作为 ETL 与  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  形成的二型异质结, 这样的能级差能够有效地在一个方向上促进电子的传输并阻止空穴的传输, 使空穴和电子能够以定向的路径向着电极运动, 提高载流子传输效率<sup>[36]</sup>.

图 5(c), (d) 是从  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  和  $\text{TiO}_2$  吸收光

谱提取相应数据, 通过 (1) 式<sup>[37]</sup> 拟合绘制的  $T_{\text{auc}}$  图, 可以从中获得相应材料的光学带隙:

$$(\alpha hv)^n = K(hv - E_g), \quad (1)$$

其中  $\alpha$  是吸收系数,  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  为入射频率,  $K$  为比例常数.  $n$  是功率因数, 半导体类型为直接带隙半导体时,  $n = 2$ ; 半导体类型为间接带隙半导体时,  $n = 1/2$ <sup>[37]</sup>.  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜为间接带隙半导体,  $n = 1/2$ . 图 5(c) 拟合所得  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜带隙值为 2.18 eV, 与 Zhang 等<sup>[38]</sup> 报道的值相当, 并且该值在文献<sup>[39]</sup> 报道的 1.83—2.27 eV 带隙值范围内. 各个报道中  $E_g$  值存在差别的原因是各个研究中使用的合成条件和测量方法不同. 对于具有直接带隙的  $\text{TiO}_2$  纳米柱,  $n = 2$ , 由图 5(d) 拟合所得的带隙值为 3 eV. 其值大小与块体金红石  $\text{TiO}_2$  的理论值 3 eV<sup>[40]</sup> 一致, 与其他文献报道的金红石  $\text{TiO}_2$  的带隙值 2.98 eV<sup>[41]</sup> 和 3.09 eV<sup>[42]</sup> 相近, 该结果也与前文 XRD 的分析结果相符, 证明本文所制为金红石  $\text{TiO}_2$  纳米柱.

为探究  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL@NPs/FTO 器件在不同光波段的探测能力, 本文利用 365 nm 波长的紫外光源和 405 nm 波长的深蓝光源分别以不同光功率 (0.31, 0.152, 0.094 以及 0.056  $\text{W}/\text{cm}^2$ ) 在 -3—3 V 的电压范围内对器件进行激发, 所得光电流值的对比如图 6 所示. 可以看出, 在两个波长的激发下, 器件都响应出较高的光电流, 并且在不同的光功率下 405 nm 波长光源所激发所得光电流值都比 365 nm 波长光源激发所得光电流值要高. 这样的结果与图 5(a) 中器件的吸收曲线相符, 在器件的吸收曲线中 405 nm 波长的吸光度相比 365 nm 的吸光度要高, 说明本文的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL@NPs/FTO 光电探测器的光响应符合其吸收曲线, 在紫外到可见的多个波段都具有良好的响应性能.

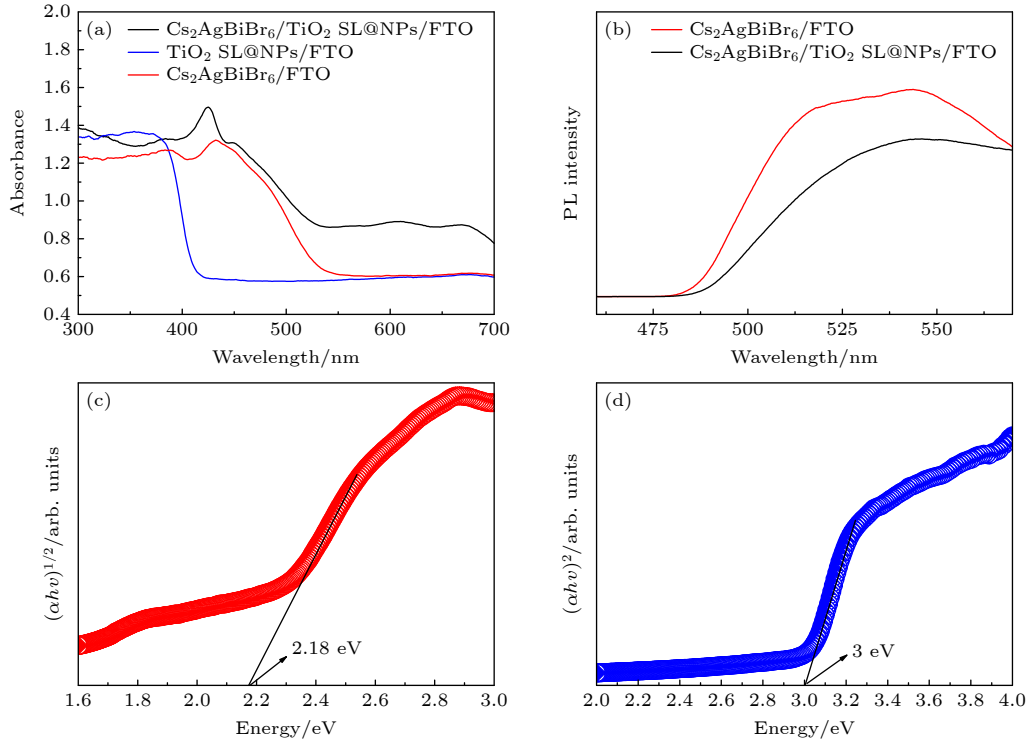


图 5 (a) Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/FTO, TiO<sub>2</sub> SL@NPs/FTO 和 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> SL@NPs/FTO 器件的紫外-可见吸收光谱图; (b) Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/FTO, Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> SL@NPs/FTO 器件的稳态 PL 光谱图; (c), (d) 分别为 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的 Tauc 图  
 Fig. 5. (a) UV-vis absorption spectra of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/FTO, TiO<sub>2</sub> SL@NPs/FTO and Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> SL@NPs/FTO devices; (b) steady-state PL spectra of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/FTO, Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> SL@NPs/FTO devices; (c), (d) Tauc plots for Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> and TiO<sub>2</sub>, respectively.

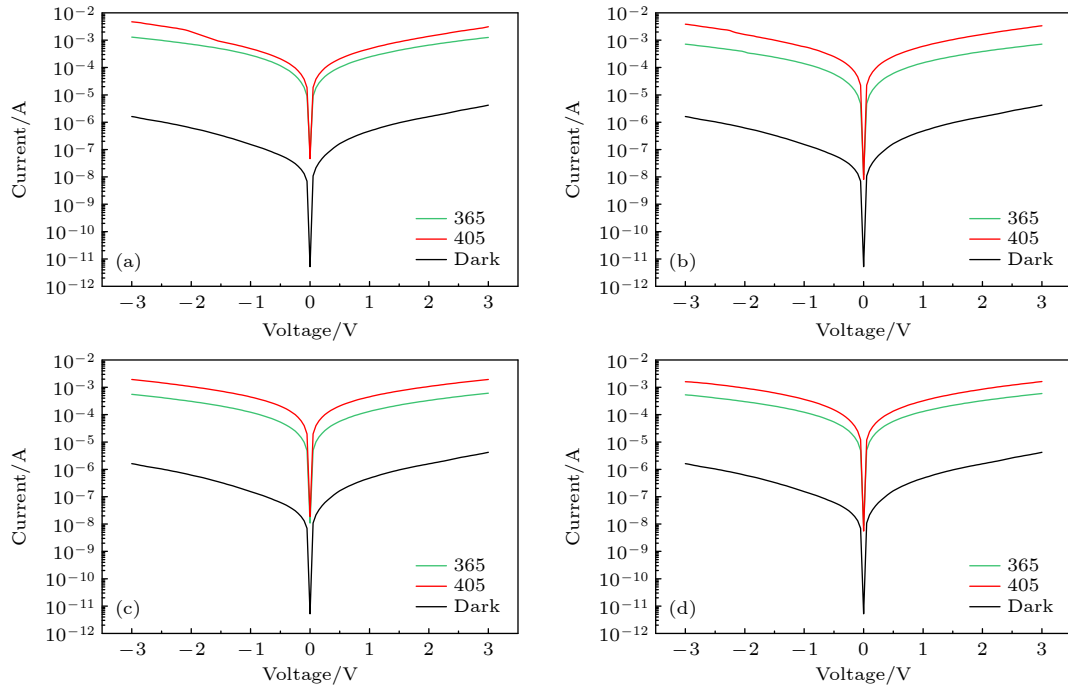


图 6 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> SL@NPs/FTO 器件在黑暗条件下所获暗电流值以及被 365 nm 和 405 nm 波长光源以不同光功率激发所得光电流值对比 (a) 0.31 W/cm<sup>2</sup>; (b) 0.152 W/cm<sup>2</sup>; (c) 0.094 W/cm<sup>2</sup>; (d) 0.056 W/cm<sup>2</sup>  
 Fig. 6. Comparison of the dark current values obtained by the Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> SL@NPs/FTO device under dark conditions and the photocurrent values obtained by being excited by 365 nm and 405 nm wavelength light sources at different optical power: (a) 0.31 W/cm<sup>2</sup>; (b) 0.152 W/cm<sup>2</sup>; (c) 0.094 W/cm<sup>2</sup>; (d) 0.056 W/cm<sup>2</sup>.

对于光电探测器来说, 稳定性及快速的光电流响应也是至关重要. 为了评估  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL@NPs/FTO 光电探测器在光照下的稳定性以及光电流响应, 在 0 V 固定偏压下利用  $0.31 \text{ W/cm}^2$  光功率的 365 nm 紫外光源及 405 nm 深蓝光源测试了光电探测器的循环时域光响应 ( $I$ - $T$ ) 曲线如图 7(a), (b) 所示. 可以看出光电流在 7 个循环周期中是稳定且可重复的, 没有简并效应, 说明器件具有良好的稳定性. 从中提取单个循环计算获得器件的上升时间 ( $t_{\text{rise}}$ , 光电流从 10% 增大到 90% 所需的时间) 和下降时间 ( $t_{\text{fall}}$ , 光电流从 90% 减小到 10% 所需的时间), 如图 7(c), (d) 所示. 在 365 nm

波长光源激发下的  $t_{\text{rise}}$  和  $t_{\text{fall}}$  为 108 ms, 在 405 nm 波长激发下  $t_{\text{rise}}$  和  $t_{\text{fall}}$  分别为 107 ms 和 105 ms. 相比之前一些报道 [43,44] 而言, 本文所制的光电探测器拥有相对较快的光电响应速度.

为了探究本文纳米柱结构化  $\text{TiO}_2$  ETL 钙钛矿光电探测器与传统平面结构  $\text{TiO}_2$  ETL 钙钛矿光电探测器的性能差异, 利用相同的实验制备流程制备了  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL/FTO 平面结构的光电探测器作为对比, 器件的表面形态与侧面结构如图 8 所示. 从图 8(a) 可以看出, 在  $\text{TiO}_2$  SL 表面生长的  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的表面形态与图 2(a) 相似, 晶粒较大且具有良好的薄膜质量以及高表面覆盖率.

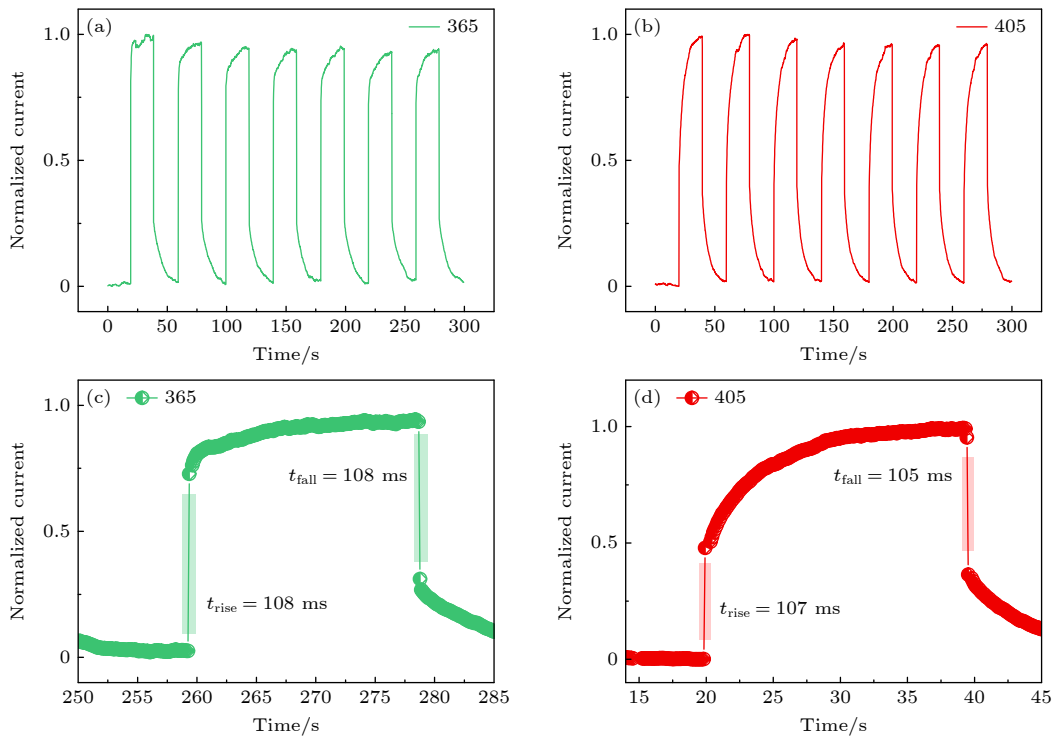


图 7  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL@NPs/FTO 光电探测器的时域光响应电流 (偏压: 0 V、入射光强度:  $0.31 \text{ W/cm}^2$ ) (a), (b) 分别为 365 nm 和 405 nm 波长光源 (开/关) 激发的循环  $I$ - $T$  曲线图; (c), (d) 分别为 365 nm 和 405 nm 波长光源激发的单循环  $I$ - $T$  曲线图

Fig. 7. Time-domain optical response current of the  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL@NPs/FTO photodetector (Bias voltage: 0 V, incident light intensity:  $0.31 \text{ W/cm}^2$ ): (a), (b) Cyclic  $I$ - $T$  curves for the excitation of light source (on/off) at 365 and 405 nm wavelengths, respectively; (c), (d) single-cycle  $I$ - $T$  curves for the excitation of light source at 365 and 405 nm wavelengths, respectively.

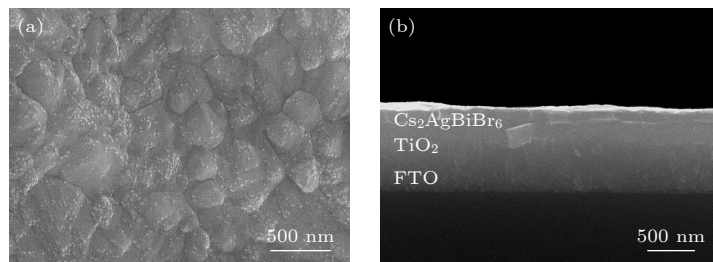


图 8  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL/FTO 光电探测器的 SEM 图 (a) 表面; (b) 截面

Fig. 8. SEM images of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL/FTO photodetector: (a) Surface section; (b) cross section.

图 8(b) 展示的器件截面图晶粒堆积密集, 各层材料之间具有明显的分界面,  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜的厚度与图 2(b) 相似在 130 nm 左右,  $\text{TiO}_2$  SL 厚度在 220 nm 左右.

图 9(a), (b) 分别绘制了在黑暗条件下和在不同光功率的 365 nm 波长与 405 nm 波长的光照激发下,  $\text{TiO}_2$  SL@NPs ETL 光电探测器与  $\text{TiO}_2$  SL ETL 光电探测器的电流-电压 ( $I$ - $V$ ) 特性对比. 反

向偏压为  $-3$  V 时, 在  $\text{TiO}_2$  SL 上引入  $\text{TiO}_2$  NPs 层, 光电探测器的暗电流从  $-8.3 \times 10^{-5}$  A 下降至  $-1.6 \times 10^{-6}$  A, 被 405 nm 和 365 nm 波长光源以不同光功率激发的光电流也均有提升, 365 nm 波长光源以 0.31, 0.152 和 0.056  $\text{W}/\text{cm}^2$  光功率激发所得光电流分别提升了  $4.6 \times 10^{-4}$ ,  $1.05 \times 10^{-4}$ ,  $9 \times 10^{-5}$  A, 405 nm 波长光源以 0.31, 0.152, 0.056  $\text{W}/\text{cm}^2$  光功率激发所得光电流分别提升了  $2.1 \times 10^{-3}$ ,  $2.3 \times$

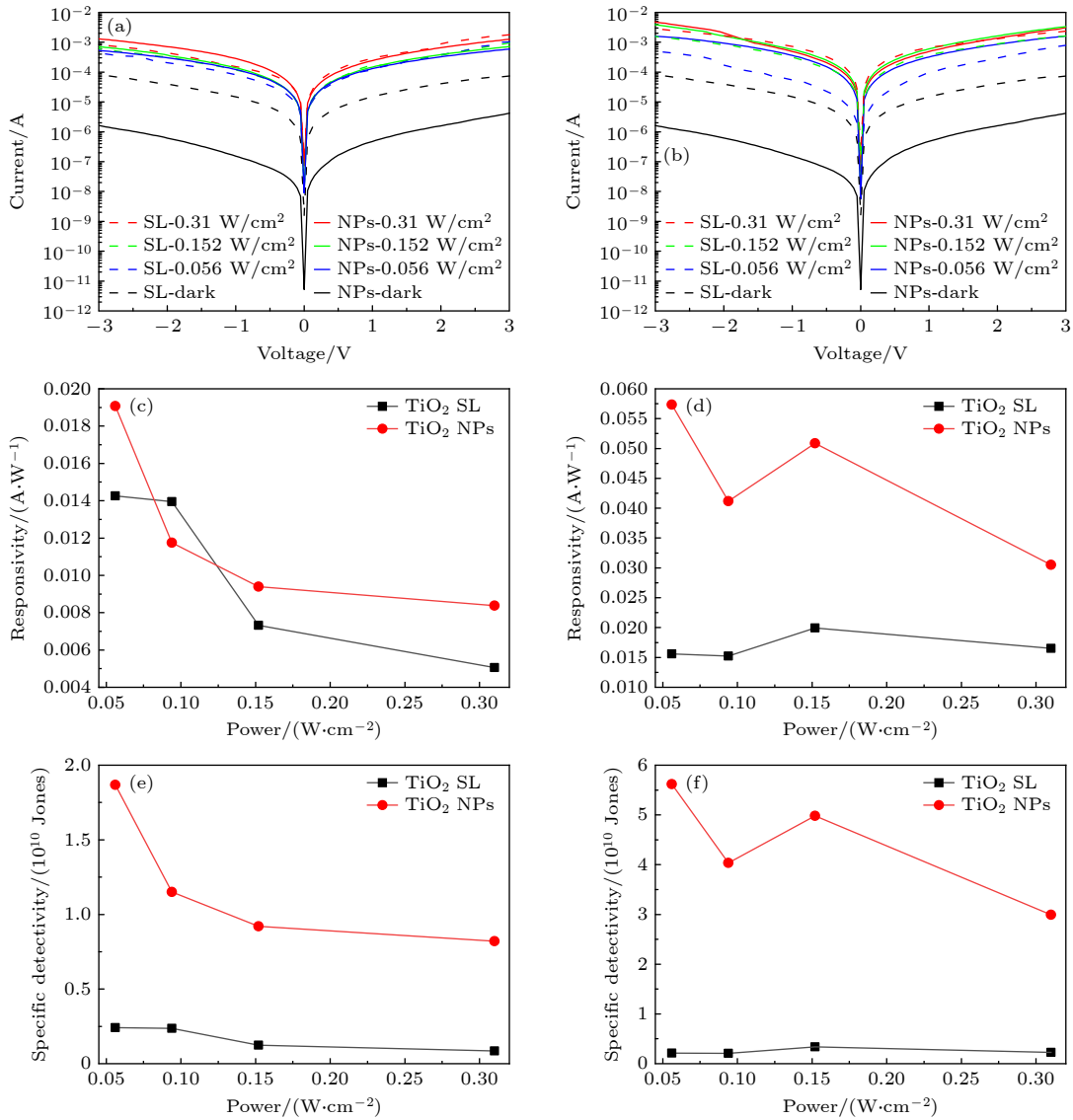


图 9  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL@NPs/FTO 光电探测器与  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL/FTO 光电探测器性能指标对比 (a), (b) 分别为 365 nm 和 405 nm 波长光源以不同光强激发两种器件所获光电流对比以及在黑暗条件下所获暗电流对比; (c), (d) 分别为 365 nm 和 405 nm 波长光源激发两种器件所获响应度随着入射光强变化的曲线图; (e), (f) 分别为 365 nm 和 405 nm 波长光源激发两种器件所获比探测率随入射光强变化的曲线图

Fig. 9. Comparison of the performance indexes of  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL@NPs/FTO photodetectors and  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6/\text{TiO}_2$  SL/FTO photodetectors: (a), (b) Comparison of photocurrents obtained by exciting the two devices with different light intensities at 365 nm and 405 nm wavelengths, respectively, and the comparison of dark currents obtained under dark conditions; (c), (d) plots of the variation of the responsivity with the incident light intensity obtained by exciting the two devices with 365 nm and 405 nm wavelength light sources, respectively; (e), (f) plots of specific detectivity versus incident light intensity for two devices excited by 365 nm and 405 nm wavelength sources, respectively.

表 1 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 基光电探测器的光响应性能比较  
Table 1. Comparison of photoresponse performance of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>-based photodetectors.

| Device structure   | Measurement conditions | Responsivity/(A·W <sup>-1</sup> ) | D <sup>*</sup> /(10 <sup>9</sup> Jones) | Ref.      |
|--|------------------------|-----------------------------------|---|-----------|
| ITO/Cs <sub>2</sub> AgBiBr <sub>6</sub> single crystal/ITO     | 1 V, 460 nm            | 4 × 10 <sup>-5</sup>              | 20                                      | [46]      |
| Ag/Cs <sub>2</sub> AgBiBr <sub>6</sub> single crystal          | 5 V, 400 nm            | 0.92                              | 1.38                                    | [47]      |
| Cs <sub>2</sub> AgBiBr <sub>6</sub> /SnO <sub>2</sub> /ZnO NRs | 405 nm                 | 0.608                             | 29.7                                    | [43]      |
| Cs <sub>2</sub> AgBiBr <sub>6</sub> /SnO <sub>2</sub>          | 350 nm                 | 0.11                              | 21                                      | [48]      |
| Cs <sub>2</sub> AgBiBr <sub>6</sub> /TiO <sub>2</sub> SL       | -3 V, 405 nm           | 0.016                             | 2.1                                     | This work |
| Cs <sub>2</sub> AgBiBr <sub>6</sub> /TiO <sub>2</sub> SL       | -3 V, 365 nm           | 0.014                             | 2.4                                     | This work |
| Cs <sub>2</sub> AgBiBr <sub>6</sub> /TiO <sub>2</sub> SL@NPs   | -3 V, 405 nm           | 0.057                             | 56                                      | This work |
| Cs <sub>2</sub> AgBiBr <sub>6</sub> /TiO <sub>2</sub> SL@NPs   | -3 V, 365 nm           | 0.019                             | 19                                      | This work |

10<sup>-3</sup>, 8.2×10<sup>-4</sup> A. 在 365 nm 和 405 nm 波长下 TiO<sub>2</sub> SL ETL 光电探测器的平均开关比分别为 8 和 19, TiO<sub>2</sub> SL@NPs ETL 光电探测器的平均开关比分别为 522 和 2090, 相较于前者分别提升了 65 倍和 110 倍. 钙钛矿光电探测器电学性能的改善主要归因于相较平面结构, 纳米柱结构与钙钛矿层的接触面积更大, 包裹更紧密, 并且纳米柱结构可以将入射光局限在阵列当中, 延长光在纳米柱阵列中的传播路径, 增加钙钛矿层对光的吸收, 也因此可以有效降低暗电流提升光电流 [35].

响应度  $R$  是评价光电探测器性能的关键参数, 是光电流与入射光强度的比率, 代表探测器如何有效地响应光信号 [45]:

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

其中  $I_{\text{light}}$  为光电流,  $I_{\text{dark}}$  为暗电流,  $P_{\text{in}}$  是入射光强度,  $S$  是有效面积. 在 365 nm 和 405 nm 光照激发下响应度随入射光强度变化的趋势如图 9(c), (d) 所示, 在两种不同的光照下整体的变化为随着  $P_{\text{in}}$  的减弱  $R$  逐渐增强, 符合 (2) 式. 以 0.056 W/cm<sup>2</sup> 强度的 365 nm 和 405 nm 波长光照激发, Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> SL@NPs/FTO 光电探测器的响应度分别为 0.019 A/W 和 0.057 A/W, Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> SL/FTO 光电探测器的响应度分别为 0.014 和 0.016 A/W, 纳米柱结构 TiO<sub>2</sub> ETL 的钙钛矿光电探测器响应度比平面结构 TiO<sub>2</sub> ETL 的钙钛矿光电探测器响应度分别提高了 35% 和 256%. 并且从图中也可以看出, 在其他不同光照条件下, 纳米柱结构光电探测器的响应度较平面结构也均有提升.

比探测率  $D^*$  是光电探测器的另一个重要参数, 其反映了探测能力, 可以通过以下公式计算 [45]:

$$D^* = \frac{R}{(2qJ_d)^{1/2}}, \quad (3)$$

其中  $q$  是单电子的电荷,  $J_d$  为是暗电流密度. 在 365 nm 和 405 nm 光照激发下  $D^*$  随入射光强度变化趋势如图 9(e), (f) 所示, 两种不同光照条件下  $D^*$  的整体变化趋势都与  $R$  的变化趋势相似, 符合 (3) 式中  $D^*$  与  $R$  的正比关系. TiO<sub>2</sub> SL@NPs ETL 的钙钛矿光电探测器在光强为 0.056 W/cm<sup>2</sup> 的 365 nm 和 405 nm 波长光照的激发下比探测率分别为 1.9×10<sup>10</sup> Jones 和 5.6×10<sup>10</sup> Jones, 相比 TiO<sub>2</sub> SL ETL 的光电探测器分别提升了 6.9 倍和 25 倍. 在其他光照条件下, 纳米柱结构光电探测器的比探测率相较于平面结构平均都有一个数量级的性能提升. 如表 1 所列, 相比于文献 [43, 46-48] 报道的 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 基光电探测器, 本文制备的基于 TiO<sub>2</sub> SL@NPs ETL 的钙钛矿光电探测器的比探测率也具有一定的优势.

## 4 结 论

通过一步旋涂法搭配低压辅助在环境条件下成功制备了晶粒大、无明显针孔、均匀覆盖性良好的高质量的全无机无铅钙钛矿 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 薄膜. 光学测试表明所得 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> 薄膜在紫外-可见光区具有良好的光吸收特性. 由其制备的 Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> SL@NPs/FTO 钙钛矿光电探测器在不同波长光照条件下均能激发出高光响应且具有良好的重复性和稳定性. 通过实验对比, 证明了基于纳米柱结构 TiO<sub>2</sub> ETL 的钙钛矿光电探测器相较于传统平面结构 TiO<sub>2</sub> ETL 的钙钛矿光电探测器各性能指标参数均有增强, 405 nm 的深蓝光和 365 nm 的紫外光以不同的光照强度进行照射激

发, 平均开关比分别提升了 65 倍和 110 倍. 在固定光强为  $0.056 \text{ W/cm}^2$  的 365 nm 和 405 nm 波长的光照下,  $\text{TiO}_2 \text{ SL@NPs ETL}$  光电探测器相比于  $\text{TiO}_2 \text{ SL ETL}$  光电探测器响应度分别提升了 35% 和 256%, 比探测率分别提升了 6.9 倍和 25 倍. 光电探测器性能的提升归因于  $\text{TiO}_2 \text{ NPs ETL}$  的插入,  $\text{TiO}_2 \text{ NPs}$  嵌入在  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  薄膜中保证了两者之间较大的物理接触, 并可光局限在纳米柱阵列之间, 增加入射光在器件中的传输路径, 从而提高器件对入射光的捕获效率. 此外, 垂直生长的纳米柱阵列还提供了一个直接的电子传输路径, 提升电极对载流子的吸收效率. 该研究不仅验证了  $\text{TiO}_2$  纳米柱结构应用于  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$  钙钛矿光电探测器提高性能的可能性, 而且还可以扩展到新型钙钛矿器件应用的开发当中.

## 参考文献

- [1] Li Z Q, Yan T T, Fang X S 2023 *Nat. Rev. Mater.* **8** 587
- [2] Arya S, Mahajan P, Gupta R, et al. 2020 *Prog. Solid State Chem.* **60** 100286
- [3] Chen Y H, Feng Z J, Pal A, Zhang J C 2022 *Phys. Status Solidi A-Appl. Mat.* **219** 2200018
- [4] Chouhan L, Ghimire S, Subrahmanyam C, Miyasaka T, Biju V 2020 *Chem. Soc. Rev.* **49** 2869
- [5] Li H Y, Shen N, Chen S, Guo F, Xu B M 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 32
- [6] Xi Y Y, Han Y, Li G H, Zhai A P, Ji T, Hao Y Y, Cui Y X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 167804 (in Chinese) [邵育葛, 韩悦, 李国辉, 翟爱平, 冀婷, 郝玉英, 崔艳霞 2020 物理学报 **69** 167804]
- [7] Jeong B, Han H, Park C 2020 *Adv. Mater.* **32** 35
- [8] Priyadarshini P, Senapati S, Naik R 2023 *Renew. Sustain. Energy Rev.* **186** 39
- [9] Wang Y X, Zhao H R, Piotrowski M, et al. 2022 *Micromachines* **13** 28
- [10] Shamsi J, Urban A S, Imran M, De Trizio L, Manna L 2019 *Chem. Rev.* **119** 3296
- [11] Chang Z Z, Lu Z J, Deng W, Shi Y D, Sun Y Y, Zhang X J, Jie J S 2023 *Nanoscale* **15** 5053
- [12] Chang Z Z, Deng W, Ren X B, Liu X Y, Luo G, Tan Y, Zhang X J, Jie J S 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 32037
- [13] Wang L X, Li R J, Liu H, Wang P Y, Shi B A, Zhao Y, Zhang X D 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 118402 (in Chinese) [王伶俐, 李仁杰, 刘辉, 王鹏阳, 石标, 赵颖, 张晓丹 2021 物理学报 **70** 118402]
- [14] Nazir G, Lee S Y, Lee J H, Rehman A, Lee J K, Il Seok S, Park S J 2022 *Adv. Mater.* **34** 45
- [15] Yan X B, Zhao Y, Cao G, Li X Y, Gao C, Liu L, Ahmed S, Altaf F, Tan H, Ma X P, Xie Z J, Zhang H 2023 *Adv. Sci.* **10** 55
- [16] Ghosh S, Pradhan B 2019 *Chem. Nano. Mat.* **5** 300
- [17] Yan Y J, Pullerits T, Zheng K B, Liang Z Q 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 2052
- [18] Gao Z Y, Mao G Y, Chen S Y, Bai Y, Gao P, Wu C C, Gates I D, Yang W J, Ding X L, Yao J X 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 3460
- [19] Ikram M, Malik R, Raees R, Imran M, Wang F, Ali S, Khan M, Khan Q, Maqbool M 2022 *Sustain. Energy Technol. Assess.* **53** 16
- [20] Supatutkul C, Sitarachu K, Laosiritaworn Y, Jaroenjittichai A P 2023 *Mater. Today Commun.* **36** 7
- [21] Igbari F, Xu F F, Shao J Y, Ud-Din F, Siffalovic P, Zhong Y W 2023 *Sol. RRL* **7** 28
- [22] Chen X, Jia M C, Xu W, Pan G C, Zhu J Y, Tian Y T, Wu D, Li X J, Shi Z F 2023 *Adv. Opt. Mater.* **11** 48
- [23] Dipta S S, Uddin A, Conibeer G 2022 *Heliyon* **8** 12
- [24] Peng Y Y, Jiang D Y, Zhao M, Duan Y H, Wei H M, Li H D, Liang Q C, Wang S W 2023 *J. Alloy. Compd.* **965** 8
- [25] Zhen C, Wu T T, Chen R Z, Wang L Z, Liu G, Cheng H M 2019 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** 4586
- [26] Yuan Y, Ji Z, Yan G H, et al. 2021 *J. Mater. Sci. Technol.* **75** 39
- [27] Sun P, Qu G P, Hu Q K, Ma Y C, Liu H S, Xu Z X, Huang Z F 2022 *ACS Appl. Energy Mater.* **5** 3568
- [28] Manjunath V, Bimli S, Shaikh P A, Ogale S B, Devan R S 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 15725
- [29] Chen C, Zheng S J, Song H W 2021 *Chem. Soc. Rev.* **50** 7250
- [30] Xiao B, Tan Y, Yi Z J, Luo Y B, Jiang Q H, Yang J Y 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 37027
- [31] Qin K, Dun G H, Li Y Y, et al. 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 37640
- [32] Slavney A H, Hu T, Lindenberg A M, Karunadasa H I 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 2138
- [33] Djokic V R, Marinkovic A D, Petrovic R D, Ersen O, Zafeiratoss S, Mitric M, Ophus C, Radmilovic V R, Janackovic D T 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 33058
- [34] Xiao T, Zhao J, Sun P, Li P, Zhang Y K, Zhao N, Ren Z W, Li G, Huang Z F, Zheng Z J 2021 *Small* **17** 10
- [35] Pan B K, Gu J H, Xu X L, Xiao L B, Zhao J, Zou G F 2021 *Nano Res.* **14** 3431
- [36] Cen G B, Sheng H G, Wang Z X, Yi L, Sun H C, An Y P, Zhao C X, Mai W J 2023 *J. Colloid Interface Sci.* **652** 34
- [37] Jubu P R, Yam F K, Igba V M, Beh K P 2020 *J. Solid State Chem.* **290** 121576
- [38] Zhang Z Y, Sun Q D, Lu Y, Lu F, Mu X L, Wei S H, Sui M L 2022 *Nat. Commun.* **13** 12
- [39] Igbari F, Wang R, Wang Z K, Ma X J, Wang Q, Wang K L, Zhang Y, Liao L S, Yang Y 2019 *Nano Lett.* **19** 2066
- [40] Vu N H, Le H V, Cao T M, Pham V V, Le H M, Duc N M 2012 *J. Phys. Condes. Matter* **24** 405501
- [41] Dharmale N, Chaudhury S, Kar J 2021 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **10** 10
- [42] Lal M, Sharma P, Ram C 2021 *Optik* **241** 14
- [43] Shen W H, Jung U, Xian Z P, Jung B, Park J 2022 *J. Alloy. Compd.* **929** 167329
- [44] Wang C, Zhao F Z, Zhou Z Y, Li X X, He S L, Zhang M L, Zhang D Y, Zhang L C 2022 *J. Alloy. Compd.* **905** 164245
- [45] Hu Z T, Shu X, Wang X, Li Y, Xu R, Hong F, Ma Z Q, Jiang Z M, Xu F 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 116801 (in Chinese) [胡紫婷, 舒鑫, 王香, 李跃, 徐闰, 洪峰, 马志权, 蒋最敏, 徐飞 2022 物理学报 **71** 116801]
- [46] Li T, Wang J, Gao Z Y, Lü P, Yang Y B, Wu J S, Hong J W, Wang X Y, Zhou Y W 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 131103
- [47] Dang Y Y, Tong G Q, Song W T, Liu Z H, Qiu L B, Ono K, Qi Y B 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 276
- [48] Wu C C, Du B W, Luo W, et al. 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1800811

# Multi-band response Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite photodetector based on TiO<sub>2</sub> nanopillars\*

Sun Tang-You Yu Yan-Li Qin Zu-Bin Chen Zan-Hui<sup>†</sup>Chen Jun-Li Jiang Yue Zhang Fa-Bi<sup>‡</sup>(Guangxi Key Laboratory of Precision Navigation Technology and Application,  
Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

(Received 6 December 2023; revised manuscript received 30 December 2023)

## Abstract

Photodetectors are widely used in the fields of environmental monitoring, medical analysis, security surveillance, optical communication and biosensing due to their high responsiveness, fast response time, low power consumption, good stability and low processing cost. Fully inorganic lead-free perovskite material (Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>) has received a lot of attention in recent years in the research of photodetector applications due to its advantages of long carrier lifetime, high stability, moderate forbidden bandwidth, and environmental friendliness. For perovskite photodetectors, the semiconductor nanopillar array structure can effectively reduce the reflection loss of light from the surface to improve the absorption of incident light in the device and inhibit the exciton complexes in the device, and the good energy level matching between TiO<sub>2</sub> and Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> can effectively promote the transport and extraction of carriers in the device. However, there are few reports on the use of TiO<sub>2</sub> nanopillar arrays as a transport layer to improve the performance of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> photodetectors. In this work, high-quality Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> thin films with large grain size, no visible pinholes, and good uniform coverage are successfully prepared by a low-pressure-assisted spin-coating method under ambient conditions. Hydrothermally grown TiO<sub>2</sub> nanopillar arrays are embedded into the Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> layer to form a close core-shell structure, increasing the physical contact area between the two to ensure more effective electron injection and charge separation, and to improve the carrier transport efficiency in the device. Multi-band responsive Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite photodetectors based on TiO<sub>2</sub> nanopillars are excited at multiple wavelengths of 365 nm and 405 nm with high light response and good stability and reproducibility, resulting in average switching ratios of 522 and 2090, respectively. When the light source is excited at 365 nm and 405 nm with a light intensity of 0.056 W/cm<sup>2</sup>, the responsivity is 0.019 A/W and 0.057 A/W, respectively, and the specific detectivity is  $1.9 \times 10^{10}$  Jones and  $5.6 \times 10^{10}$  Jones, respectively. Comparing with the Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> perovskite photodetector based on a planar TiO<sub>2</sub> electron transport layer, the average switching ratios are improved by a factor of 65 and 110, the responsivities are improved by 35% and 256%, and the specific detectivity are improved by a factor of 6.9 and 25, respectively. In this work, the photoelectric performance of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> photodetector is improved by using TiO<sub>2</sub> nanopillars as an electron transport layer. It provides a reference solution for developing high-performance Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> perovskite photodetectors in future.

**Keywords:** Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>, photodetector, TiO<sub>2</sub> nanopillars, multi band response

**PACS:** 85.60.Gz, 81.15.-z, 81.05.-t

**DOI:** [10.7498/aps.73.20231919](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231919)

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Guangxi, China (Grant No. GuiKe AD23026253), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52262022, 62205080), the Key Laboratory of Precision Navigation Technology and Application of Guangxi Province, China (Grant Nos. DH202202, DH202302), and the Key Laboratory of Brain-Like Computing and Intelligent Chip Open Fund Project of Guangxi Province, China (Grant No. BCIC-23-K6).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhchen@guet.edu.cn](mailto:zhchen@guet.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [zhangfabi@outlook.com](mailto:zhangfabi@outlook.com)

## 基于TiO<sub>2</sub>纳米柱的多波段响应Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>双钙钛矿光电探测器

孙堂友 余燕丽 覃祖彬 陈赞辉 陈均丽 江玥 张法碧

### Multi-band response Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> double perovskite photodetector based on TiO<sub>2</sub> nanopillars

Sun Tang-You Yu Yan-Li Qin Zu-Bin Chen Zan-Hui Chen Jun-Li Jiang Yue Zhang Fa-Bi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 078502 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231919

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231919>

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>

#### 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>

#### 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<sub>2</sub>

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 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>