

## 封面文章

具有快响应速度和低暗电流的垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器\*程学明<sup>1)</sup> 崔文字<sup>1)</sup> 祝鲁平<sup>1)</sup> 王霞<sup>1)</sup> 刘宗明<sup>1)</sup> 曹丙强<sup>1)2)†</sup><sup>1)</sup> (济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022)<sup>2)</sup> (核芯光电科技有限公司, 枣庄 277299)

(2024 年 8 月 2 日收到; 2024 年 8 月 26 日收到修改稿)

卤化物钙钛矿具有优异的电学和光学性能, 是光电子器件中理想的有源层候选材料, 特别是在高性能光探测方面显示出更具竞争力的发展前景, 其中全无机钙钛矿 CsPbBr<sub>3</sub> 因其良好的环境稳定性而被广泛关注. 本文报道了一种具有快响应速度和低暗电流的垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器. 由于采用垂直结构缩短了光生载流子的渡越距离, 器件具有超快的响应速度 63  $\mu$ s, 比传统平面 MSM 型光电探测器提高了两个数量级. 然后, 通过在 p 型 CsPbBr<sub>3</sub> 与 Ag 电极之间旋涂一层 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 提升了界面光生载流子的分离效率, 实现了钙钛矿薄膜与金属电极间的物理钝化, 从而大大降低了器件的暗电流, 在 -1 V 的偏压下暗电流只有  $-4.81 \times 10^{-12}$  A. 此外, 该种垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器还具有线性动态范围大 (122 dB)、探测率高 ( $1.16 \times 10^{12}$  Jones) 和光稳定性好等诸多优点. 通过 Sentaurus TCAD 模拟发现, 电荷传输层可以选择性的阻挡载流子传输, 从而起到降低暗电流的作用, Sentaurus TCAD 模拟结果与实验数据吻合, 揭示了电荷传输层降低器件暗电流的内在物理机制.

**关键词:** CsPbBr<sub>3</sub>, 光电探测器, 垂直结构, 低暗电流, 高响应速度**PACS:** 85.30.-z, 68.55.ag, 72.40.+w, 73.40.Lq**DOI:** 10.7498/aps.73.20241075**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241075

## 1 引言

卤化物钙钛矿具有高吸收系数、长载流子扩散长度、化学计量比和带隙可调等优异的光电性质, 在光电探测领域受到了极大的关注<sup>[1,2]</sup>. 其中, 与有机-无机杂化的卤化物钙钛矿相比, CsPbBr<sub>3</sub> 作为一种全无机卤化物钙钛矿具有更好的环境稳定性, 在太阳能电池、发光二极管和光电探测器等领域显示出更具竞争力的发展前景<sup>[3,4]</sup>.

响应速度和暗电流是评估光电探测器性能的

两个关键参数, 它们在多种先进应用中扮演着至关重要的角色, 如光通信、生物医学、遥感等. 因此, 同时具有高响应速度和低暗电流特性的光电探测器在科研、医疗和工业等多个领域具有广泛的应用前景<sup>[5-7]</sup>. 到目前为止, 已经报道了许多不同类型的 CsPbBr<sub>3</sub> 光电探测器, 如 MSM 型<sup>[8]</sup>, 和 PIN 光伏型<sup>[9]</sup>, 其中, MSM 型光电探测器由于制备工艺简单, 成本低廉而被广泛关注. 2022 年, Li 等<sup>[10]</sup>报道了一种使用低压化学气相沉积 (CVD) 制备的平面型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器, 所具有的三维锥体表面可以增加薄膜对光的吸收, 器件具有高响应

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2022YFC3700801)、济南市教育局 (批准号: JNSX2023015) 和济南市科技局 (批准号: 202333042) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mse\_caobq@ujn.edu.cn

度 4.01 A/W, 但器件的响应/恢复时间却长达 24 ms/17 ms. 2023 年, Zhu 等<sup>[11]</sup>利用脉冲激光沉积技术在 STO(001) 衬底上生长了 CsPbBr<sub>3</sub> 外延薄膜, 平面 MSM 型光电探测器在 2 V 偏压下器件的暗电流仅为 11 pA, 探测率 ( $D^*$ ) 高达  $3.38 \times 10^{14}$  Jones, 显示出极强的弱光探测能力, 但响应/恢复时间分别为 11.6 ms 和 10.3 ms. 上述平面型光探测器光响应速度较慢主要是由于陷阱效应和光生载流子较长的传输通道长度两个因素导致, 陷阱效应一般源于界面的非辐射复合, 而较长的传输通道长度则归因于平面电极布局. 与平面电极布局相比, 垂直电极结构可以显著缩短光生载流子的传输通道长度, 在高速光电探测器中具有广阔的应用前景<sup>[12,13]</sup>. 最近, Wang 等<sup>[14]</sup>同样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, CsSnBr<sub>3</sub>/Si 半导体异质结型光探测器的响应/恢复时间为 3.23 ms/4.87 ms, 但是暗电流高达 20  $\mu$ A. Yan 等<sup>[15]</sup>利用钙钛矿氧化物 CNTO 与有机物 PC71 BM 构建了垂直型异质结光电探测器, 将器件响应速度缩短到 0.97 ms, 虽然有机无机异质结减少了光敏层中陷阱辅助的非辐射复合从而降低暗电流, 但器件的暗电流依然高达几百纳安.

因此, 获得同时具有快速响应和低暗电流的光电探测器具有重要的学术和实用意义. 本文通过构建垂直结构探测器提高了器件响应速度, 同时引入电荷传输层 TiO<sub>2</sub> 来降低暗电流, 成功地制备出垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器, 该探测器在保持高响应速度 (63  $\mu$ s) 的同时具有低暗电流 ( $-4.81 \times 10^{-12}$  A), 实现了两个关键性能指标的优化与平衡. 此外, 为深入探索器件性能提升的物理原因, 本文采用 Sentaurus TCAD 软件进行了数值模拟, 通过将实验与 TCAD 模拟结果对比, 解析垂直结构光电探测器暗电流增大和暗电流降低的内在物理机制, 为未来开发高性能垂直型钙钛矿光电探测器提供了宝贵的指导.

## 2 实验部分

### 2.1 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜生长与器件的构建

水平结构器件: 首先取 13.725 g 的 PbBr<sub>2</sub> 和 9.15 g 的 CsBr 研磨均匀, 在 20 MPa 的压力下压制 30 min 制成靶材. 然后分别将清洗干净的普通

玻璃衬底和 CsPbBr<sub>3</sub> 靶材放入脉冲激光沉积 (PLD) 腔体中, 抽真空到  $10^{-3}$  Pa 以下, 衬底升温到 250  $^{\circ}$ C, 然后在 KrF 准分子激光器激光能量为 250 mJ 的条件下沉积 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜, 薄膜沉积完成后, 将薄膜放入快速退火炉中, 300  $^{\circ}$ C 退火 1 h, 冷却到室温, 完成 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的制备, 然后使用梳状掩模版, 在 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜上蒸镀 Ag 电极, 进而形成平面 MSM 型光电探测器.

垂直结构器件: 在清洗干净的 FTO 衬底上使用 PLD 制备 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜, 然后使用移液枪取 90  $\mu$ L 的 TiO<sub>2</sub> 前驱体溶液 (取 2.4 mL 的二乙醇胺与 7.791 mL 的钛酸异丙酯, 使用无水乙醇定容 50 mL 后混合均匀, 制成 TiO<sub>2</sub> 前驱体溶液), 以 7000 r/min 的速度旋转 30 s, 300  $^{\circ}$ C 退火 1 h, 待冷却至室温, 制成 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 然后在其表面蒸镀 Ag 电极. 或者取 60  $\mu$ L 的 NiO<sub>x</sub> 前驱体溶液 (取 2.763 g 的硝酸镍和 180 mg 的硝酸锌, 加入 10 mL 的乙二醇和 0.6 mL 的乙二醇胺后搅拌过夜, 制成 NiO<sub>x</sub> 前驱体溶液), 以 5000 r/min 的速度旋转 1 min, 300  $^{\circ}$ C 退火 1 h, 待冷却到室温, 制成 NiO<sub>x</sub> 薄膜, 然后在其表面蒸镀 Ag 电极, 进而形成垂直 MSM 型光电探测器.

### 2.2 薄膜表征与器件测试

利用 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学, SmartLab 9 kW) 对薄膜进行了物相分析; 用紫外-可见分光光度计 (岛津, UV-3600) 和荧光光谱仪 (爱丁堡, PLS1000) 测试了所制备薄膜的光学特性; 利用扫描电子显微镜 (SEM, 蔡司, GeminiSEM360) 对所制备薄膜的形貌进行了研究; 利用紫外光电子能谱仪 (岛津, AXIS SUPRA) 对薄膜进行能带结构分析. 利用半导体分析仪 (Keithley 4200A-SCS)、数字源表 (Keithley 2612A) 和激光器 (450 nm) 对器件的光电特性进行了表征, 激光的入射功率由激光工作电流控制.

### 2.3 器件性能理论模拟

利用 Sentaurus TCAD 软件模拟 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的界面缺陷和加入电荷传输层前后器件暗电流的变化情况. 首先根据实际器件定义光电探测器的几何结构和材料参数, 确定器件的边界条件, 如电极电压等, 然后使用软件内置的物理模型进行光电响应、载流子传输和电荷积累的模拟, 这一过程是

通过求解半导体物理中的泊松方程和连续性方程来完成的, 对于模拟的变量则需要手动输入, 包括界面缺陷态密度和电荷传输层的材料参数等. 完成模拟后, 可以查看器件内部的各种物理量如电场分布、载流子浓度等, 以及生成电流-电压 ( $I$ - $V$ ) 特性曲线. 详细的模拟流程见补充材料 S1 (online).

### 3 结果与讨论

具有梳状电极的平面 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器和垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器结构示意图如图 1(a) 所示, 其中 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜均采用脉冲激光沉积法制备. 图 1(b) 是 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 扫描图, 其 (100), (200) 以及其他主要衍射峰与 CsPbBr<sub>3</sub> 晶体的标准衍射图及 FTO 的峰位相吻合 [16,17]. 此外如图 1(c) 所示, 使用紫外-可见吸收光谱和荧光光谱测试了 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的光学特性, 由 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的吸收光谱发现, 其在约 523 nm 处出现明显的吸收边带, 并且从其 PL 光谱可以观察到 PL 峰位于 521 nm, 与吸收光谱的吸收边带非常接近, 根

据如下的 Tauc 关系公式 [18], 计算出 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的光学带隙为 2.37 eV:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

其中  $h\nu$  是光子能量;  $\alpha$  是吸收系数;  $A$  是比例常数;  $E_g$  是光学带隙, 这一结果与之前报道的文献数据相符合 [19], 综合 XRD 和光学特性表征分析, 表明使用 PLD 成功制备出了 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜. 光电探测器的响应速度指的是光电流峰值的 10% 增加到 90% 的上升时间和峰值的 90% 减少到 10% 的下降时间 [20]. 为了对比两种不同结构类型的光电探测器响应速度的快慢, 使用半导体分析仪和 450 nm 激光器分别测试了其响应速度的大小, 如图 1(d) 和图 1(e) 所示, 水平结构器件上升时间和下降时间分别为 10 ms 和 11 ms, 而垂直结构器件的上升时间和下降时间分别为 0.335 ms 和 0.367 ms, 垂直结构器件响应速度提高了 1 个数量级以上. 这是由于器件的响应速度与载流子的渡越距离有关 [21], 水平结构采用的梳状电极, 电极间距有 100  $\mu\text{m}$ , 而垂直结构载流子的渡越距离取决于薄膜厚度, 保持在 500 nm 左右, 因此垂直结构探

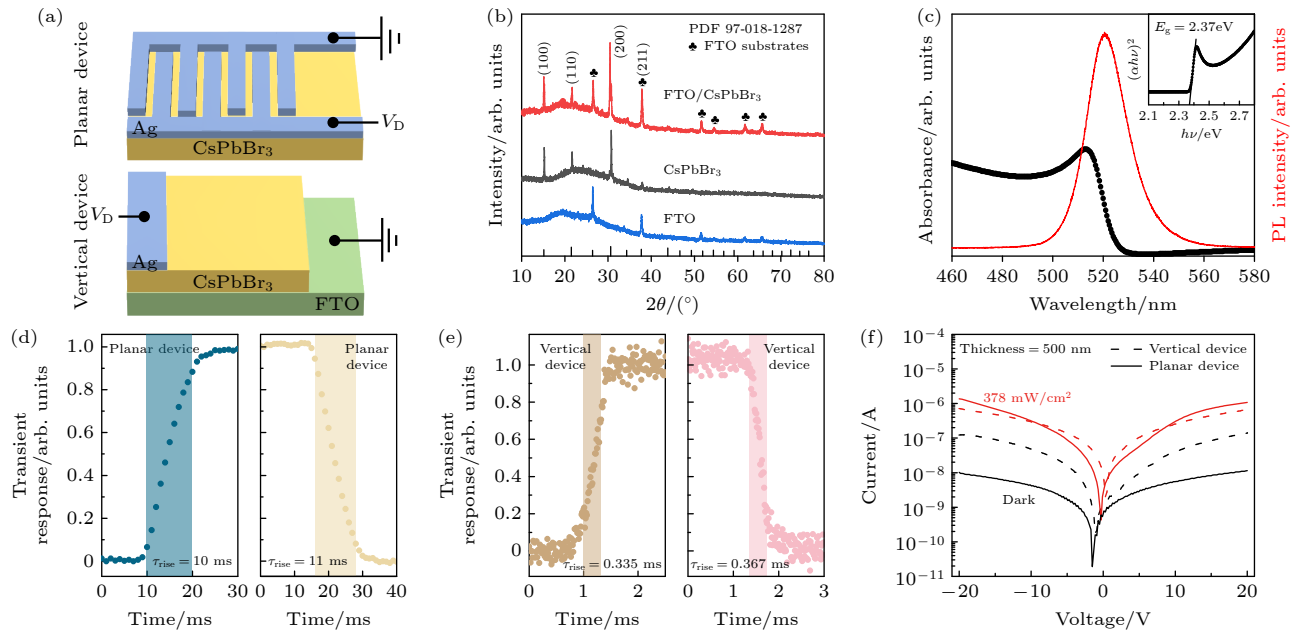


图 1 (a) 不同结构 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器结构示意图; (b) 使用 PLD 制备的 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的 XRD 扫描图; (c) CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的紫外-可见吸收光谱图和荧光光谱图; (d) 平面 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器响应速度图; (e) 垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器响应速度图; (f) 450 nm 激光照射下, 垂直/平面 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器的光暗电流图

Fig. 1. (a) Schematic diagram of MSM-type CsPbBr<sub>3</sub> thin film photodetectors with different structures; (b) XRD patterns of CsPbBr<sub>3</sub> thin films prepared using PLD; (c) UV-visible absorption spectrum and fluorescence spectrum of CsPbBr<sub>3</sub> thin film; (d) response time graph of planar MSM-type CsPbBr<sub>3</sub> thin film photodetector; (e) response time graph of vertical MSM-type CsPbBr<sub>3</sub> thin film photodetector; (f) photo-dark current graph of vertical/planar MSM-type CsPbBr<sub>3</sub> thin film photodetector under 450 nm laser illumination.

测器的响应速度得到大大提升. 如图 1(f) 所示的  $I-V$  曲线图, 两种结构类型的器件在暗态下都表现出零点漂移现象, 这种现象的成因在于卤化物钙钛矿材料中, 暗态时电传导主要受到缺陷位点电荷载流子 (电子和空穴) 的俘获与解俘获, 以及离子迁移的双重影响. 特别是在 CsPbBr<sub>3</sub> 材料中, 正离子 (Cs<sup>+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup>) 会向阴极迁移, 而负离子 (Br<sup>-</sup>) 则向阳极迁移, 从而在材料内部形成一个与外加电压偏置方向相反的内建电场. 当 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的光电探测器从负偏压扫描至 0 V 时, 离子迁移的迟滞效应会在 0 V 处产生一个正向的电流. 在光照条件下, 光生载流子成为主要影响因素, 这时  $I-V$  曲线的零点漂移现象得到明显抑制 [22,23].

然而, 相比于水平结构器件, 垂直结构器件在提高光电探测器响应速度的同时, 器件光电流接近, 但暗电流却大幅度增加. 水平结构器件在 -20 V 时暗电流只有  $-9.6 \times 10^{-9}$  A, 垂直结构器件暗电流在偏压为 -20 V 时达到了  $-1.22 \times 10^{-7}$  A, 此时开关比只有 5.9, 较高的暗电流严重降低了器件性能. 为了探究垂直结构光电探测器大暗电流的原因, 使用扫描电子显微镜 (SEM) 对 PLD 生长的 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜进行了表征, 如图 2(a) 所示, CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜表面存在空洞和缺陷, 特别是表面晶界附近的

缺陷, 将严重加剧载流子的复合, 从而导致暗电流变大. 为了减少 Ag 电极与钙钛矿薄膜界面的非辐射复合, 在 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜与 Ag 电极之间引入了一层电荷传输层, 电荷传输层可以起到物理钝化的作用, 避免钙钛矿与 Ag 电极的直接接触 [24]. 另外, 电荷传输层的加入可以优化能带结构, 促进界面载流子的有效分离, 从而可以极大地降低垂直器件的暗电流 [25]. 由于电荷传输层可以分为电子传输层和空穴传输层两种类型, 本文分别在 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜上旋涂了一层 60 nm 厚的 NiO<sub>x</sub> 薄膜和 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 并对其做 SEM 表征, 如图 2(b) 所示, 相比于裸漏的 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜, 旋涂的 NiO<sub>x</sub> 薄膜结晶晶粒变大, 缺陷减少; 而对于旋涂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 如图 2(c), (d) 所示, TiO<sub>2</sub> 薄膜紧密的堆积在 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜上, 并且表面十分致密, 这非常有利于改善薄膜表面与电极之间的接触, 从而有效地提高器件性能.

为了评估界面电荷传输层对垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器性能的改善情况, 在 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜上旋涂 60 nm 相同厚度的 NiO<sub>x</sub> 层和 TiO<sub>2</sub> 层后, 分别制成垂直 MSM 型光电探测器, 并研究了器件在 450 nm 光照和 378 mW/cm<sup>2</sup> 光强条件下的光电流-时间 ( $I-T$ ) 曲线, 如图 2(e) 所示, 在 CsPbBr<sub>3</sub> 与 Ag 电极间加入电荷传输层后,

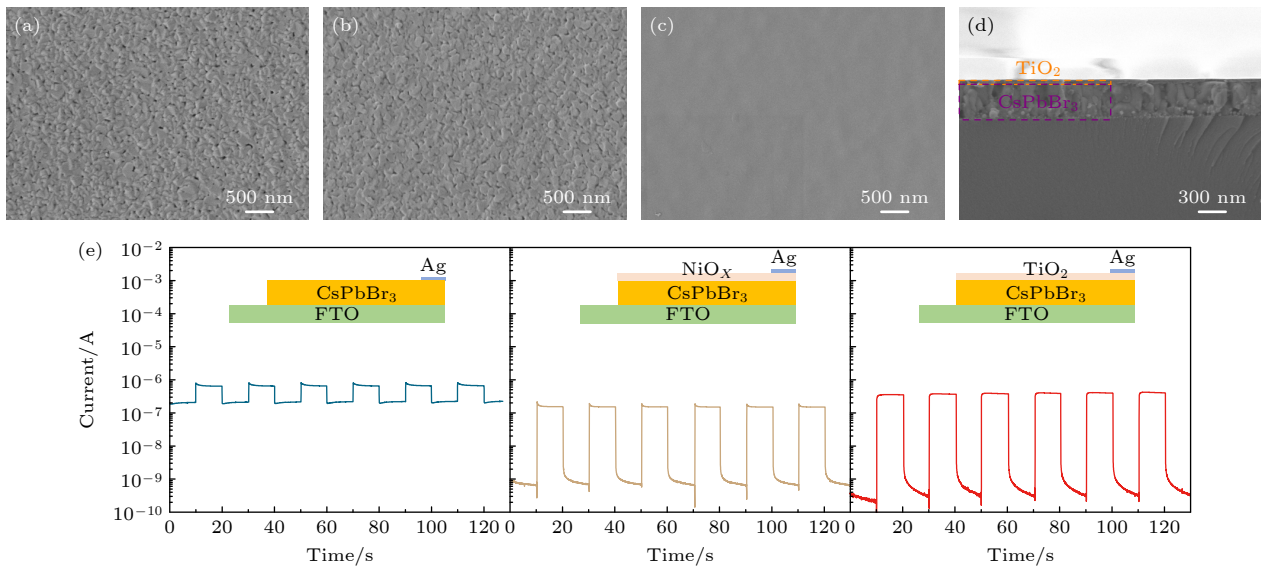


图 2 (a) CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜裸漏的表面扫描电子显微镜 (SEM) 图; (b) 旋涂的 NiO<sub>x</sub> 薄膜表面 SEM 图; (c) 旋涂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面 SEM 图; (d) 旋涂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜断面 SEM 图; (e) 如插图所示, -20 V 偏压下, 与图 (a), (b), 图 (c) 分别对应的器件电流-时间 ( $I-T$ ) 曲线对比图

Fig. 2. (a) Scanning Electron Microscope (SEM) image of the exposed surface of CsPbBr<sub>3</sub> thin film; (b) SEM image of the surface of spin-coated NiO<sub>x</sub> thin film; (c) SEM image of the surface of spin-coated TiO<sub>2</sub> thin film; (d) cross-sectional SEM image of the spin-coated TiO<sub>2</sub> thin film; (e) as illustrated, comparison of the device current-time ( $I-T$ ) curves under a -20 V bias corresponding to panels (a), (b), (c).

器件暗电流降低了 2 个数量级以上, 从  $1.2 \times 10^{-7}$  A 降低到  $1 \times 10^{-9}$  A 以下. 证明了在 Ag 电极和 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜之间加入电荷传输层来降低暗电流的策略是有效的. 通过进一步对比 CsPbBr<sub>3</sub>/NiO<sub>x</sub> 薄膜和 CsPbBr<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 薄膜光电探测器可以发现, 垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 薄膜光电探测器具有更低的暗电流和更高的光电流, 这是因为 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面质量要高于 NiO<sub>x</sub> 薄膜, 更加有效地降低界面载流子发生非辐射复合的机率.

为了更深入地理解垂直结构 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器出现高暗电流, 以及电荷传输层降低暗电流的物理原因, 使用了 Sentaurus TCAD 软件对垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器进行了数值模拟分析. 根据裸露 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜表面 SEM 分析结果, 其表面存在大量缺陷, 为此模拟了 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜与 Ag 电极间的界面缺陷对器件暗电流的影响, 如图 3(a) 所示, 界面缺陷态密度从  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup> 增加到  $10^{17}$  cm<sup>-2</sup> 时, 器件暗电流提高了接近 4 个数量级, 并且当界面缺陷态密度为  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup> 时,

20 V 偏压下  $0.938 \times 10^{-7}$  A 的模拟暗电流与图 1(f) 中的实验数据  $1.4 \times 10^{-7}$  A 保持一致, 模拟结果与实验结果符合, 这不仅验证了模拟结果的正确性, 还表明界面缺陷对器件暗电流影响显著. 随之进一步使用 Sentaurus TCAD 模拟了不同类型电荷传输层的器件中电子和空穴对暗电流的贡献情况. 如图 3(b) 和图 3(c) 所示, 当在 CsPbBr<sub>3</sub> 与 Ag 电极间加入空穴传输层 NiO<sub>x</sub> 后, 空穴电流起到主导作用, 当加入电子传输层 TiO<sub>2</sub> 时, 电子电流起到主导作用, 这表明电荷传输层在光电探测器中起到选择性载流子传输的作用. 相应地, 图 3(d)–(f) 显示了垂直结构 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜、CsPbBr<sub>3</sub>/NiO<sub>x</sub> 薄膜和 CsPbBr<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 薄膜光电探测器器件内部电流密度分布图, 相比裸露的 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器, 电荷传输层的加入大大降低了器件内部的暗电流, 这是因为选择性传输层阻挡了电子或空穴的输运, 从而避免了电子和空穴在界面发生非辐射复合, 起到物理钝化的作用. 另外, 如图 4(a) 所示, 根据 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的紫外光电子能谱 (UPS), 可以通

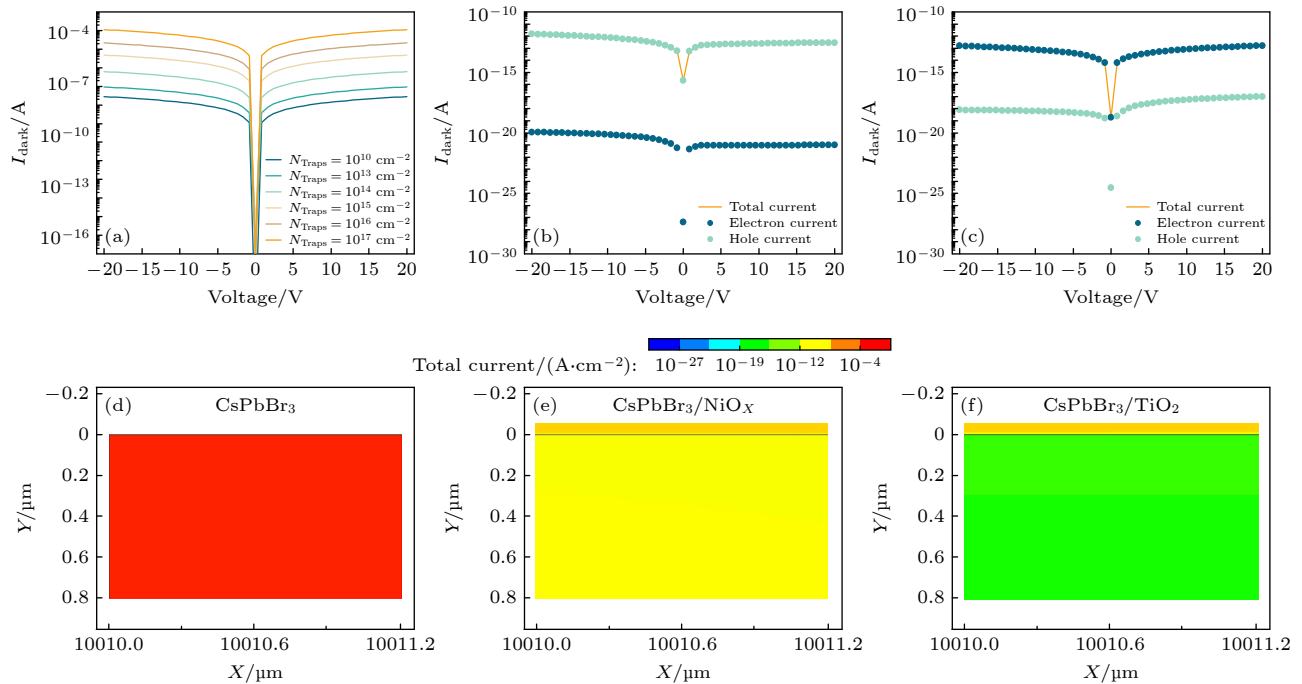


图 3 (a) 不同界面缺陷态密度下垂直结构 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器模拟暗电流曲线; (b) 加入一层 NiO<sub>x</sub> 薄膜后, CsPbBr<sub>3</sub>/NiO<sub>x</sub> 薄膜器件总电流、电子电流和空穴电流的模拟  $I$ - $V$  曲线图; (c) 加入一层 TiO<sub>2</sub> 薄膜后, CsPbBr<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 薄膜器件总电流、电子电流和空穴电流的模拟  $I$ - $V$  曲线图; (d)–(f) 与图 (a), (b), (c) 对应的光电探测器器件内部电流分布图

Fig. 3. (a) Simulated dark current curves of vertical structure CsPbBr<sub>3</sub> thin film photodetectors under different interface state densities; (b) after adding a layer of NiO<sub>x</sub>, simulated  $I$ - $V$  curves showing total current, electron current, and hole current for CsPbBr<sub>3</sub>/NiO<sub>x</sub> thin film devices; (c) after adding a layer of TiO<sub>2</sub>, simulated  $I$ - $V$  curves showing total current, electron current, and hole current for CsPbBr<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> thin film devices; (d)–(f) diagrams showing the distribution of internal current in photodetector devices corresponding to figures (a), (b), (c).

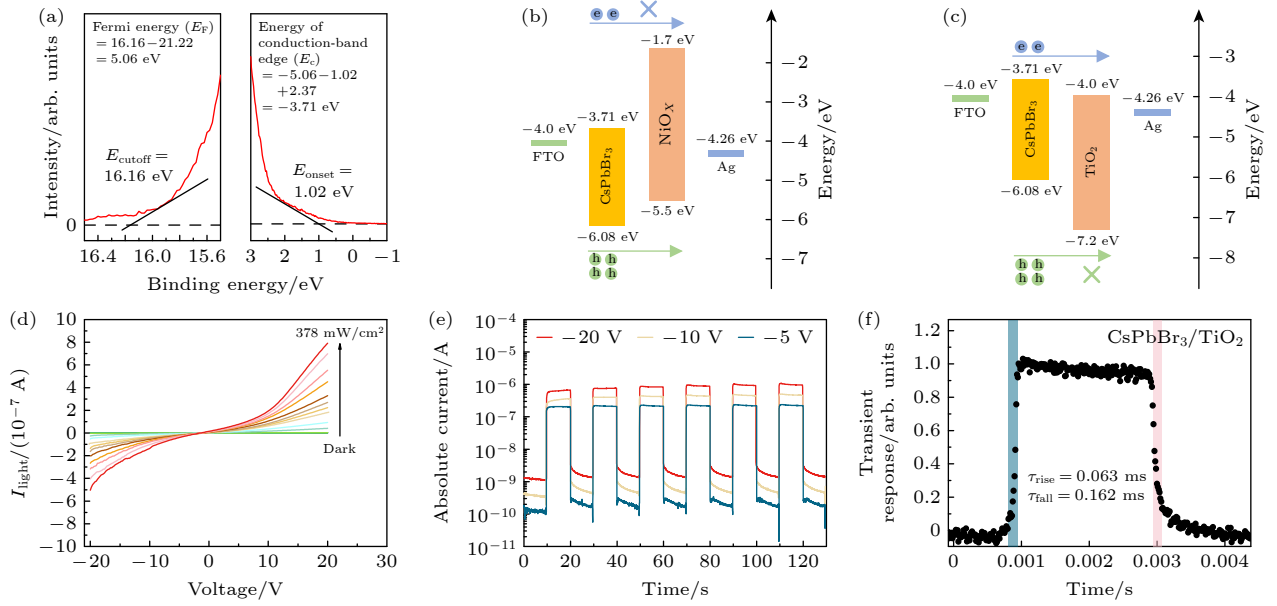


图 4 (a) CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的紫外光电子能谱图; (b) CsPbBr<sub>3</sub>/NiO<sub>x</sub> 薄膜光电探测器的能带图; (c) CsPbBr<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 薄膜光电探测器的能带图; (d) 450 nm 光照, 在黑暗和不同光照强度下垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器的  $I$ - $V$  曲线图; (e) 450 nm 光照, 在不同偏置电压下垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器的  $I$ - $T$  曲线图; (f) 垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器的瞬态光响应曲线图

Fig. 4. (a) Ultraviolet photoelectron spectroscopy of CsPbBr<sub>3</sub> thin films; (b) band diagram of CsPbBr<sub>3</sub>/NiO<sub>x</sub> thin film photodetectors; (c) band diagram of CsPbBr<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> thin film photodetectors; (d)  $I$ - $V$  characteristics of vertical MSM-type CsPbBr<sub>3</sub> thin film photodetectors under 450 nm illumination, in darkness and at various light intensities; (e)  $I$ - $T$  curves of vertical MSM-type CsPbBr<sub>3</sub> thin film photodetectors under 450 nm illumination at different bias voltages; (f) transient photocurrent response curves of vertical MSM-type CsPbBr<sub>3</sub> thin film photodetectors.

过以下公式计算其能级位置<sup>[26]</sup>:

$$E_C = E_V + E_g, \quad (2)$$

$$E_V = E_F - E_{\text{onset}}, \quad (3)$$

$$E_F = E_{\text{cutoff}} - 21.22 \text{ eV}, \quad (4)$$

其中  $E_{\text{onset}}$ ,  $E_{\text{cutoff}}$ ,  $E_C$ ,  $E_V$ ,  $E_F$  和  $E_g$  分别表示起始能量, 截止能量, 导带最大值, 价带最大值, 费米能级和能带隙. 能带隙由图 1(c) 可得 2.37 eV, 经公式计算可得 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的  $E_C$  为 -3.71 eV,  $E_F$  为 -5.06 eV,  $E_V$  为 -6.08 eV, 其费米能级更靠近价带, 表明通过脉冲激光沉积法制备的 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜为 P 型半导体. 根据文献报道, NiO<sub>x</sub> 薄膜的  $E_C$ ,  $E_V$  分别为 -1.7 eV 和 -5.5 eV, TiO<sub>2</sub> 薄膜的  $E_C$ ,  $E_V$  分别为 -4.0 eV 和 -7.2 eV<sup>[27-29]</sup>, 其能带图如 4(b), (c) 所示, 在 p 型 CsPbBr<sub>3</sub> 和电极间加入一层电荷传输层以后, 钙钛矿的载流子在被电极收集前, 由于电子会从高能级向低能级移动, 空穴会从低能级向高能级移动, 因此当电荷传输层是 NiO<sub>x</sub> 时, NiO<sub>x</sub> 层会阻挡 p 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜中的少子电子通过, 从而避免界面处发生电子空穴的非辐射复合, 当电荷传输层是 TiO<sub>2</sub> 时, TiO<sub>2</sub> 层会阻挡 p 型

CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜中的多子空穴传输, 此时器件暗电流主要由少子贡献, 因而具有更低的暗电流, 进一步证明了模拟结果与实验结果的一致性. 通过以上理论分析、模拟验证以及实验证明, 表明了电荷传输层可以有效地降低垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器的暗电流, 其中, 具有较好表面质量的 TiO<sub>2</sub> 薄膜作为空穴阻挡层可以更有效地阻挡多子传输, 故 CsPbBr<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 薄膜光电探测器的性能更佳.

在通过改变器件结构提高器件的响应速度以及加入传输层降低暗电流后, 器件性能得到大大提高. 为了全面地评估垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 薄膜光电探测器的性能, 首先测量了器件在黑暗中和不同光照强度照射下的  $I$ - $V$  曲线, 如图 4(d) 所示, 由于器件具有极低的暗电流  $-4.81 \times 10^{-12}$  (-1 V), 器件最低可以探测  $0.208 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  的弱光, 并且从  $0.208$  到  $378 \text{ mW}/\text{cm}^2$  的光照强度下器件都有良好的响应. 图 4(e) 显示了在不同电压下, 450 nm,  $378 \text{ mW}/\text{cm}^2$  光照下器件的光开关特性, 在 6 个循环周期下, 器件依旧保持稳定工作, 表明器件具有很好的光开关稳定性, 具有正常探测光信号的能

力. 然后测试出加入  $\text{TiO}_2$  薄膜后器件响应速度, 如图 4(f) 所示, 探测器的上升时间是 0.063 ms, 下降时间是 0.162 ms, 其具有微秒级别的响应速度远远超过大多数  $\text{CsPbBr}_3$  基光电探测器, 这是因为加入  $\text{TiO}_2$  薄膜后促进界面载流子分离减少了非辐射复合从而进一步提高了器件的响应速度<sup>[30,31]</sup>.

另外, 进一步探究了不同光照强度下光电探测器的 4 个关键性能参数. 开关比 (On/Off ratio) 是指光暗电流比率, 它反映了在光照和无光照条件下电流的变化比例, 线性动态范围 (LDR) 描述了光电探测器在不同光照强度下能维持线性响应的范围, 响应度 ( $R$ ) 是指探测器将接收到的光信号转换成电信号的效率, 探测率 ( $D^*$ ) 则衡量了器件检测微弱光信号的能力, 相关计算公式如下<sup>[32-34]</sup>:

$$\text{LDR} = 20 \log \frac{P_{\max}}{P_{\min}}, \quad (5)$$

$$\text{On/Off ratio} = I_{\text{ph}}/I_{\text{dark}}, \quad (6)$$

$$R = I_{\text{ph}}/(P_{\text{in}}A), \quad (7)$$

$$D^* = R/\sqrt{2eJ_{\text{dark}}}, \quad (8)$$

其中  $I_{\text{ph}}$  是光电流;  $I_{\text{dark}}$  是暗电流;  $J_{\text{dark}}$  是暗电流密度;  $P_{\max}$  和  $P_{\min}$  是最大和最小光功率密度;  $P_{\text{in}}$  是光功率密度;  $A$  是器件的有效面积 ( $0.2 \text{ cm}^2$ );  $e$  是基本电荷. 如图 5(a) 和图 5(b) 所示, 在 450 nm 光照下, 随着光照强度的增加, 探测器光电流和开关比与光照强度呈现一致的线性关系, 即使在  $0.208 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  弱光环境中, 该器件也能维持出色的响应性, 在整个测量范围内线性动态范围高达 122 dB. 开关比在光强为  $378 \text{ mW}/\text{cm}^2$  最高可达到  $1.13 \times 10^3$ .

通过 (7) 式和 (8) 式得出, 在 450 nm 激光照射下, 响应度和探测率随入射光强度的变化关系. 如图 5(c), (d) 所示, 随着光强的增加, 响应度和探测率同步下降, 这是因为随着光照强度的增加, 光生载流子大量生成, 器件逐渐趋于光电流饱和状态. 在光照强度为  $0.208 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  时, 器件最大响应度为  $16.62 \text{ mA}/\text{W}$ , 探测率为  $1.16 \times 10^{12} \text{ Jones}$ .

通过与表 1 中报道的同类光电探测器进行性能对比, 可以看出本文制备的垂直 MSM 型  $\text{CsPbBr}_3$  薄膜光电探测器具有同时实现了低暗电流和高响应速度的优势, 这归功于我们优化的结构

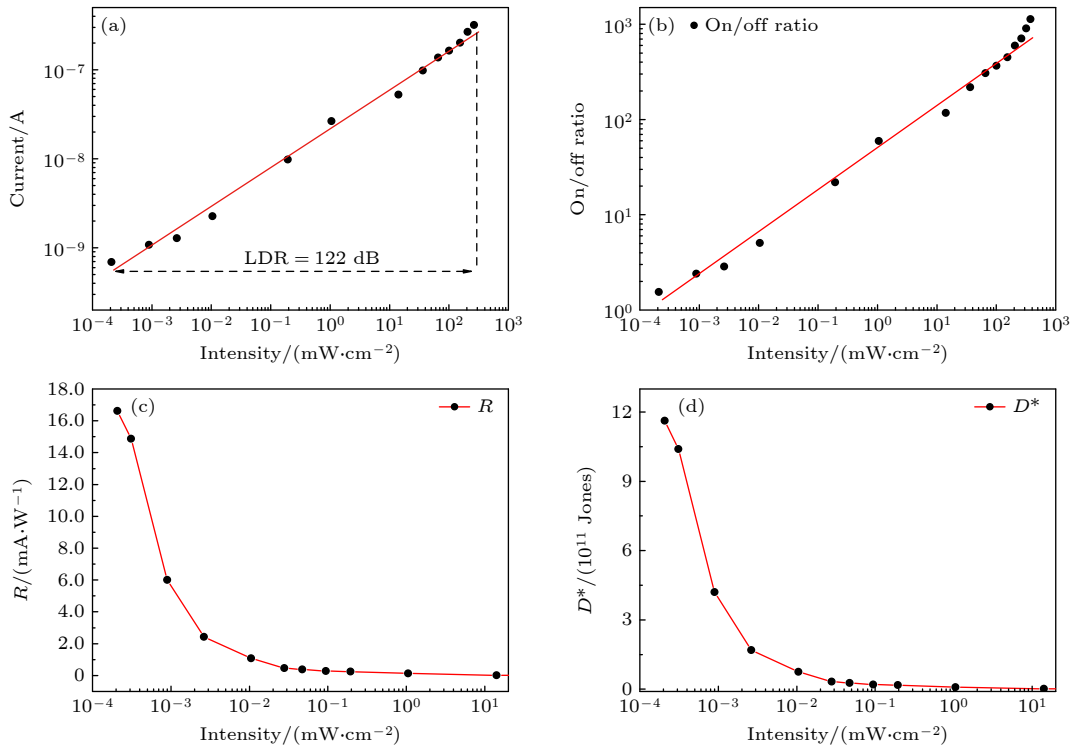


图 5 (a) 450 nm 光照和 -20 V 偏置, 不同光照强度下垂直 MSM 型  $\text{CsPbBr}_3$  薄膜光电探测器的光电流的绝对值大小; (b) 不同光照强度下的开关比; (c) 不同光照强度下的响应度; (d) 不同光照强度下的探测率

Fig. 5. (a) The absolute magnitude of the photocurrent in vertical MSM-type  $\text{CsPbBr}_3$  thin film photodetectors under 450 nm illumination and a -20 V bias at different light intensities; (b) on/off ratio at different light intensities; (c) responsivity at different light intensities; (d) detectivity at different light intensities.

表 1 CsPbBr<sub>3</sub> 基薄膜光电探测器的性能对比  
Table 1. Performance comparison of CsPbBr<sub>3</sub>-based thin film photodetectors.

| Detector                                        | Structure | Dark current/(10 <sup>-10</sup> A) | D*/(10 <sup>9</sup> Jones) | $\tau_{\text{rise}}/\tau_{\text{fall}}/(\text{ms/ms})$ | Ref.      |
|-------------------------------------------------|-----------|------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------|-----------|
| CsPbBr <sub>3</sub> NPLs/Ag                     | Planar    | -0.37(-3 V)                        | 9300                       | 75/72                                                  | [35]      |
| n-Si/CsPbBr <sub>3</sub> /Au                    | Planar    | 0.003(0 V)                         | 105                        | 190/291                                                | [36]      |
| 1D-TiO <sub>2</sub> /0D-CsPbBr <sub>3</sub> /Au | Planar    | 4(1 V)                             | 1800                       | 9348/5951                                              | [37]      |
| CsPbBr <sub>3</sub> /ZnO                        | Vertical  | -5(-5 V)                           | 7                          | 0.061/1.4                                              | [38]      |
| SnO <sub>2</sub> /CsPbBr <sub>3</sub> /Carbon   | Vertical  | 330(0 V)                           | 370                        | 0.11/0.23                                              | [39]      |
| CsPbBr <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ag       | Vertical  | -0.0481(-1 V)                      | 1160                       | 0.063/0.162                                            | This work |

设计和界面调控,使得该探测器在高速和弱光探测领域具有很大的应用潜力。

## 4 结 论

本文报道了一种具有快响应速度和低暗电流的垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器. 垂直结构有效缩短载流子在钙钛矿薄膜中的迁移距离,进而显著地提升了器件的响应速度. 通过在 CsPbBr<sub>3</sub> 与金属电极间引入载流子选择性传输层,实现了有效物理钝化并减少界面非辐射复合,进而降低了器件的暗电流. Sentaurus TCAD 模拟进一步证实选择性电荷传输层可以阻挡载流子传输,进一步降低了器件的暗电流. 在-1 V 的偏压下,该类垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器暗电流只有  $4.81 \times 10^{-12}$  A. 此外,器件还具线性动态范围大(122 dB),探测率高( $1.16 \times 10^{12}$  Jones)和光稳定性好等诸多优点. 总之,通过精确的器件结构设计、优化界面调控,辅以实验与理论模拟相结合,本文展示了一种新型的垂直 MSM 型 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电探测器,为利用独特器件结构开展钙钛矿光探测研究提供了一个新视角.

## 参考文献

- [1] Xu J, Li J, Wang H S, He C Y, Li J L, Bao Y N, Tang H Y, Luo H D, Liu X C, Yang Y M 2021 *Adv. Mater. Interfaces* **9** 2101487
- [2] Zhang Y, Wu C Y, Zhou X Y, Li J C, Tao X Y, Liu B Y, Chen J W, Chang Y J, Tong G Q, Jiang Y 2023 *Mater. Today Phys.* **36** 101179
- [3] Liu X Y, Liu Z Y, Li J J, Tan X H, Sun B, Fang H, Xi S, Shi T L, Tang Z R, Liao G L 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 3337
- [4] Perumalveeramalai C, Zheng J, Wang Y, Guo H L, Pammi S. V. N., Mudike R, Li C B 2024 *Chem. Eng. J.* **492** 152213
- [5] Wang Y Z, Kublitski J, Xing S, Dollinger F, Spoltore D, Benduhn J, Leo K 2022 *Mater. Horiz.* **9** 220
- [6] Zheng J B, Yang D Z, Guo D C, Yang L Q, Li Ji, Ma D G 2023 *ACS Photonics* **10** 1382
- [7] Wang H D, Huang H X, Zha J J, et al. 2023 *Adv. Opt.*

- Mater.* **11** 2301508
- [8] Gong W Q, Tian Y Z, Yan J, Gao F, Li L 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 7460
- [9] Qiao S, Liu J H, Wang R N, Guo L J, Wang S F, Pan A L, Pan C F 2023 *Adv. Opt. Mater.* **11** 2300751
- [10] Li X, Xiang Y, Wan J X, Xiao Z X, Yuan H, Sun J, Liu Y F, Dai G Z, Yang J L 2022 *Org. Electron.* **101** 106409
- [11] Zhu L P, Cheng X M, Wang A W, Shan Y S, Cao X L, Cao B Q 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 212105
- [12] Hu T G, Zhao L X, Wang Y J, Lin H L, Xie S H, Hu Y, Liu C, Zhu W K, Wei Z M, Liu J, Wang K Y 2023 *ACS Nano* **17** 8411
- [13] Zhao Z E, Tang W B, Zhang S H, Ding Y C, Zhao X F, Yuan G L 2023 *J. Phys. Chem. C* **127** 4846
- [14] Wang A W, Zhu L P, Shan Y S, Liu P, Cao X L, Cao B Q 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 058503 (in Chinese) [王爱伟, 祝鲁平, 单衍苏, 刘鹏, 曹学蕾, 曹丙强 2024 *物理学报* **73** 058503]
- [15] Yan T T, Liu X Y, Zhang X Y, Hong E L, Wu L M, Fang X S 2023 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2311042
- [16] Saleem M I, Sulaman M, Batool A, Bukhtiar A, Khalid S 2023 *Energy Technol.* **11** 2300013
- [17] 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
- [18] Ahirwar P, Kumar R 2023 *Chem. Phys. Lett.* **810** 140180
- [19] Bai T X Y, Wang S W., Bai L Y, Zhang K X., Chu C Y., Yi L X. 2022 *Nanoscale Res. Lett.* **17** 69
- [20] Yun K R, Lee T J, Kim S K, Kim J H, Seong T Y 2022 *Adv. Opt. Mater.* **11** 2201974
- [21] Mukhokosi E P, Maaza M 2022 *J. Mater. Sci.* **57** 1555
- [22] Sathyanarayana S, Krishnan K N, Das B C. 2024 *Phys. Rev. Appl.* **21** 044015
- [23] Cai J, Zhao T, Chen M M, Su J Y, Shen X M, Liu Y, Cao D W 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 10007
- [24] Zhou H P, Chen M W, Liu C G, Zhang R, Li J, Liao S A, Lu H F, Yang Y P 2023 *Discover Nano* **18** 11
- [25] Bhardwaj B, Bothra U, Singh S, Mills S, Ronningen T. J., Krishna S, Kabra D 2023 *Appl. Phys. Rev.* **10** 021419
- [26] Liu T, Li C, Yuan B L, Chen Y, Wei H M, Cao B Q 2022 *Appl. Phys. Lett.* **121** 012102
- [27] Alnuaimi A, Almansouri I, Nayfeh A 2016 *J. Comput. Electron.* **15** 1110
- [28] Wang T, Xiao J G, Sun R, Luo L B, Yi M X 2022 *Chin. Phys. B* **31** 018801
- [29] Luo X L, Hu Y, Lin Z H, Guo X, Zhang S Y, Shou C H, Hu Z S, Zhao X, Hao Y, Chang J J 2023 *Solar RRL* **7** 2300081
- [30] Liu X Y, Li S Y, Li Z Q, Cao F, Su L, Shtansky D V, Fang X S 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 48936
- [31] 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, 马忠权, 蒋最敏, 徐飞 2022 *物理学报* **71** 116801]
- [32] Li G X, Wang Y K, Huang L X, Sun W H 2022 *J. Alloys Compd.* **907** 164432

- [33] Wang S L, Li M Y, Song C Y, Zheng C L, Li J T, Li Z Y, Zhang Y T, Yao J Q 2023 *Appl. Surf. Sci.* **623** 156983
- [34] Yuan Y, Ji Z, Yan G H, Li Z W, Li J L, Kuang M, Jiang B Q, Zeng L L, Pan L K, Mai W J 2021 *J. Mater. Sci. Technol.* **75** 39
- [35] Wang H, Du Z T, Jiang X, Cao S, Zou B S, Zheng J J, Zhao J L 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 11694
- [36] Hua F, Du X, Huang Z Y, Gu Y T, Wen J F, Liu F C, Chen J X, Tang T 2023 *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **41** 55
- [37] Zhang T, Cai S Y, Liang N N, Gao Y L, Li Y P, Liu F C, Long L Z, Liu J 2023 *Phys. Scr.* **99** 015526
- [38] Su L X, Li T F, Zhu Y 2022 *Opt. Express* **30** 23330
- [39] Zhou H, Wang R, Zhang X H, Xiao B A, Shuang Z H, Wu D J, Qin P L 2023 *IEEE Trans. Electron Devices* **70** 6435

## COVER ARTICLE

# Vertical MSM-type CsPbBr<sub>3</sub> thin film photodetectors with fast response speed and low dark current\*

Cheng Xue-Ming<sup>1)</sup> Cui Wen-Yu<sup>1)</sup> Zhu Lu-Ping<sup>1)</sup> Wang Xia<sup>1)</sup>

Liu Zong-Ming<sup>1)</sup> Cao Bing-Qiang<sup>1)2)†</sup>

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

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

( Received 2 August 2024; revised manuscript received 26 August 2024 )

## Abstract

Halide perovskites exhibit excellent electrical and optical properties and are ideal candidates for active layers in optoelectronic devices, especially in the field of high-performance photodetection, where they demonstrate a competitive advantage in terms of development prospects. Among them, the all-inorganic perovskite CsPbBr<sub>3</sub> has received widespread attention due to its better environmental stability. It is demonstrated in this work that a vertical MSM-type CsPbBr<sub>3</sub> thin-film photodetector has characteristics of fast response time and ultra-low dark current. The use of a vertical structure can reduce the transit distance of photo carriers, enabling the device to achieve a fast response time of 63 μs, which is two orders of magnitude higher than the traditional planar MSM-type photodetectors with a response time of 10 ms. Then, by spinning a charge transport layer between the p-type CsPbBr<sub>3</sub> and Ag electrodes, effective separation of photocarriers at the interface is realized and physical passivation between the perovskite and metal electrodes is also achieved. Due to the superior surface quality of the spun TiO<sub>2</sub> film compared with the NiO<sub>x</sub> film, and through Sentaurus TCAD simulations and bandgap analyses, with TiO<sub>2</sub> serving as the electron transport layer, it effectively inhibits the transmission of excess holes in p-type CsPbBr<sub>3</sub>. Consequently, the electron transport layer TiO<sub>2</sub> is more effective in reducing dark current than the hole transport layer NiO<sub>x</sub>, with a dark current magnitude of only  $-4.81 \times 10^{-12}$  A at a  $-1$  V bias. Furthermore, this vertical MSM-type CsPbBr<sub>3</sub> thin-film photodetector also has a large linear dynamic range (122 dB), high detectivity ( $1.16 \times 10^{12}$  Jones), and good photo-stability. Through Sentaurus TCAD simulation, it is found that the charge transport layer selectively blocks carrier transmission, thereby reducing dark current. The simulation results are in good agreement with experimental data, providing theoretical guidance for a more in-depth understanding of the intrinsic physical mechanisms.

**Keywords:** CsPbBr<sub>3</sub>, photodetector, vertical structure, low dark current, high response speed

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

**DOI:** 10.7498/aps.73.20241075

**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241075

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2022YFC3700801), the Jinan Education Bureau, China (Grant No. JNSX2023015), and the Jinan Science and Technology Bureau, China (Grant No. 202333042).

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

具有快响应速度和低暗电流的垂直MSM型CsPbBr<sub>3</sub>薄膜光电探测器

程学明 崔文宇 祝鲁平 王霞 刘宗明 曹丙强

Vertical MSM-type CsPbBr<sub>3</sub> thin film photodetectors with fast response speed and low dark current

Cheng Xue-Ming Cui Wen-Yu Zhu Lu-Ping Wang Xia Liu Zong-Ming Cao Bing-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 208501 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241075

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241075>

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

适用400 Gbit/s接收系统的铟磷基低暗电流高带宽倏逝波耦合光电探测器阵列

Low dark current and high bandwidth evanescent wave coupled PIN photodetector array for 400 Gbit/s receiving system

物理学报. 2021, 70(20): 208501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210781>

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>

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

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

物理学报. 2024, 73(5): 058503 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231645>

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

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

物理学报. 2024, 73(7): 078502 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231919>

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>

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>