文章编号：1000-7032(2022)07-1121-09

2D/3D 混合 Sn 基钙钛矿/SnO_2异质结光探测器

苏子生[1]，张　璐[1]，胡　跃[1]，姚广平[1]，王丽丹[2*]
（1. 泉州师范学院物理与信息工程学院 福建省先进微纳光子技术与器件重点实验室，福建 泉州　362000；
2. 泉州师范学院 化工与材料学院，福建 泉州　362000）

摘要： 制备了平面结构 2D/3D 混合钙钛矿$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$异质结光探测器。研究发现，$SnO_2$薄膜的引入可以调控$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$薄膜的晶体生长过程，有助于获得致密的连续薄膜。在 520 nm 单色光辐照下，器件的响应度高达 3.19×10^5 A/W，相应的探测率为 6.39×10^{15} Jones。在 808 nm 单色光辐照下，器件的响应度和探测器率也可分别达到 1.70×10^4 A/W 和 7.28×10^{13} Jones。相关性能明显高于 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$单层薄膜光探测器。器件性能的提高一方面是由于钙钛矿薄膜表面形貌的改善，提高了器件的吸收效率和载流子收集效率；另一方面是由于$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$和$SnO_2$之间形成了 p-n 结结构，从而有效提高了钙钛矿薄膜中的光生电子-空穴对的分离效率，降低了电子和空穴的复合几率。同时，$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$界面处特殊的能级结构也可诱导器件产生光电导增益。

关　键　词： 光探测器；Sn 基钙钛矿；异质结；2D/3D 混合结构；SnO_2
中图分类号： O475. 31；O482. 7　　**文献标识码：** A　　**DOI：** 10. 37188/CJL. 20220107

Photodetectors Based on A 2D/3D Hybrid Tin Perovskite/SnO_2 Heterojunction

SU Zi-sheng[1], ZHANG Lu[1], HU Yue[1], YAO Guang-ping[1], WANG Li-dan[2*]
(1. *Fujian Key Laboratory for Advanced Micro-nano Photonics Technology and Devices, College of Physics and Information Engineering, Quanzhou Normal University, Quanzhou* 362000, *China*;
2. *College of Chemical Engineering and Material, Quanzhou Normal University, Quanzhou* 362000, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: wangld@qztc. edu. cn*

Abstract: Planar structure photodetector based on a 2D/3D hybrid perovskite $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$ heterojunction was constructed. It is found that the inserted SnO_2 layer can manipulate the crystal growth process of the $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ film, benefiting to form a dense and continued film. Under illumination of a 520 nm monochromatic light, the device shows a high response of 3.19×10^5 A/W, corresponding to a detectivity of 6.39×10^{15} Jones. While under illumination of an 808 nm monochromatic light, the device also shows a response of 1.70×10^4 A/W and a detectivity of 7.28×10^{13} Jones. These performances are dramatically higher than that device based on a simple $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ film. On the one hand, the improvements are attributed to the improved morphology of the perovskite film, which increases the absorption efficiency and charge carrier collection efficiency of the device; on the other hand, the formation of a p-n junction between $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ and SnO_2 effectively increases the dissociation efficiency of the photogenerated electron-hole pairs in the perovskite and decreases the recombination probability of the electrons and holes. Moreover, the special electronic structure at the $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$ interface

收稿日期： 2022-03-26；**修订日期：** 2022-04-13
基金项目： 福建省自然科学基金面上项目(2019J01729，2020J01778)；泉州市科技计划(2020C025R)资助项目
Supported by Natural Science Foundation of Fujian Province(2019J01729，2020J01778)；Quanzhou City Science and Technology Program(2020C025R)

may also trigger the device revealing a photoconduction gain.

Key words: photodetector; Sn perovskite; heterojunction; 2D/3D hybrid structure; SnO_2

1 引 言

光探测器可以将入射的光信号转化为电信号，在民用和军事领域均具有重要的应用，如图像传感、环境监测、远程监控、光通讯、航空航天遥感、导弹制导等。通过选择不同的光敏材料，光探测器可以实现对不同波长入射光的探测。近年来，有机/无机杂化钙钛矿材料因为激子扩散长度长、载流子迁移率高、禁带宽度可调、光吸收效率高、与柔性基板兼容、制备工艺简单等优点被广泛应用于光探测器[1-5]。有机/无机杂化钙钛矿材料的化学式为 ABX_3，其中 A 为 $CH_3NH_3^+$、$CH(NH_2)_2^+$ 等有机阳离子，B 为 Pb^{2+}、Sn^{2+} 等金属阳离子，X 为 Cl^-、Br^-、I^- 等卤素阴离子。目前，基于 Pb 基钙钛矿材料的光探测器已经取得了良好的性能，部分性能甚至超过了商用的 Si 基光探测器[6-7]。但是 Pb 元素毒性较大，Pb 泄露会对环境造成破坏，危害人体健康。因此，开发环境友好的高性能无 Pb 钙钛矿材料成为目前研究的热点。用 Sn、Bi、Cu、Ge 等金属取代金属 Pb 已有报道[8-10]。Sn 与 Pb 在元素周期表中处于同一主族，同时它们的离子半径相当（Sn^{2+} 为 0.135 nm，Pb^{2+} 为 0.149 nm），因此用 Sn 取代 Pb 可以最大程度保持钙钛矿材料的晶体结构，被认为是取代 Pb 的最理想材料。但是，Sn^{2+} 在空气中极易被氧化为 Sn^{4+}，造成钙钛矿材料性能的衰减和薄膜形貌的破坏[11]。研究者们开发了多种方法用于改善 Sn 基钙钛矿材料的稳定性，比如在前驱体溶液中加入 SnF_2、$SnCl_2$ 等添加剂[12-14]。

2D 结构是另一种有效提高钙钛矿材料稳定性的方法，已经被用于太阳能电池[15]、场效应晶体管[16]和光探测器[17-18]。Ruddlesden-Popper 结构 2D 钙钛矿材料是在 3D 钙钛矿的基础上引入大的有机官能团形成的，其化学通式为 $(RNH_3)_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$，其中 R 为大的有机官能团。2D 钙钛矿可以看成是不同层数（通式中的 n 值）的正八面体结构的 $[BX_6]^{4-}$ 无机 3D 骨架夹在庞大的有机空间阳离子层（RNH_3^+）之间。有机空间阳离子层的介电效应和量子限域效应使其激子束缚能增大，激子扩散长度减小，光生激子分解效率降低；同时由于 2D 钙钛矿分子具有自组装的特性，薄膜中的无机钙钛矿晶体会择优沿着水平方向生长，而有机空间阳离子层载流子迁移率较低，从而限制了 2D 钙钛矿材料垂直方向的载流子迁移率[19-20]。因此，虽然基于 2D 钙钛矿材料的器件稳定性得到了显著改善，但是器件性能较 3D 钙钛矿材料还有一定差距。2D/3D 混合结构钙钛矿材料既可以发挥 2D 材料的缺陷钝化作用和稳定性，又可以保持 3D 材料良好的光电性能。Ran 等报道了基于 2D/3D 混合结构 $(PEA,FA)SnI_3$ 的钙钛矿太阳能电池，效率为 6.98%[21]。Shao 等报道了基于 $(PEA)_2SnI_4$ 和 $FASnI_3$ 的 2D/3D 混合结构钙钛矿太阳能电池，其效率达到 9%[22]。Jiang 等通过在前驱体溶液中加入 NH_4SCN，使基于 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ 的 2D/3D 混合 Sn 基钙钛矿太阳能电池效率提高到 12.4%[23]。虽然 Sn 基钙钛矿材料已经被广泛应用于太阳能电池[24-25]，但是目前在光探测器方面的应用还较少[26-27]。

异质结结构经常被用于提高光电导结构光探测器的性能，可用于构筑异质结结构的材料有石墨烯[17]、MoS_2[28]、WS_2[29]、ZnO[30]、SnO_2[31]等。本文采用 2D/3D 混合 Sn 基钙钛矿材料 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ 与 n 型半导体材料 SnO_2 构成平面结构光探测器，研究了 SnO_2 的引入对薄膜形貌和器件性能的影响。

2 实 验

2.1 器件制备

实验中所有光探测器均以 FTO 玻璃作为基板，FTO 电极间的沟道尺寸为 60 μm×1 000 μm。基板依次采用丙酮、去离子水、酒精清洗并烘干。在旋涂 SnO_2 薄膜前，基板经紫外-臭氧处理 20 min。SnO_2 分散液由浓度为 15% 的 SnO_2 水溶液与去离子水按照体积比为 1∶3 的比例配置而成。将 SnO_2 分散液均匀滴加到 FTO 基板上，以不同转速旋涂，并在 150 ℃下退火 30 min，形成 SnO_2 薄膜。2D/3D 混合结构 Sn 基钙钛矿材料 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ 的制备参考文献报道的方法进行[23]，实验过程

中对制备条件进行了优化。钙钛矿前驱体溶液中加入适量碘化苯乙胺(PEAI)，同时加入SnF_2作为添加剂，抑制Sn^{2+}的氧化[23]。PEAI、甲脒氢碘酸盐(FAI)、SnI_2、SnF_2按照 0.15∶0.85∶1∶0.075 的量比溶解在体积比为 4∶1 的 N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砜混合溶液中，配置成浓度为 0.8 mol/L 的钙钛矿前驱体溶液。前驱体溶液在手套箱中 70 ℃下搅拌 1 h。制备好的SnO_2薄膜经紫外-臭氧处理 20 min 后转移到手套箱中。钙钛矿薄膜采用两段旋涂法制备，其中第一阶段以 500 r/min 的速度旋涂 5 s，第二阶段以 2 000 r/min 的速度旋涂 60 s，并在第 10 s 时滴加 300 μL 氯苯作为反溶剂。旋涂后的基板在 70 ℃下退火 10 min，形成 2D/3D 混合钙钛矿$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$薄膜。钙钛矿薄膜的组分是根据原料配比计算得到的，实际组分可能会有偏差。作为对比，实验中同时制备了不含SnO_2薄膜的光探测器。所制备的光探测器结构如图 1 所示。

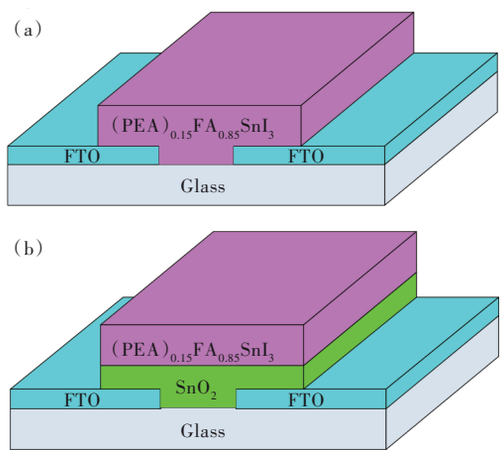

图 1　$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$(a)和$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$(b)光探测器结构

Fig. 1　Device structure of the photodetectors based on $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ (a) and $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$ (b)

2.2　器件表征

薄膜的扫描电子显微镜(SEM)照片由 Zeiss 公司的 Merlin Compact 场发射扫描电子显微镜测量。吸收光谱由 PerkinElmer 公司的 Lambda 950 分光光度计测量。光探测器的电流-电压(*I-V*)特性曲线由上海辰华仪器有限公司的 CHI660E 电化学工作站测量。辐照光源为太阳模拟器或者激光二极管，其光强由标准太阳能电池或者 Newport 公司的 818-UV 硅光电探测器进行校准。所有测试均在大气环境中室温下完成。

3　结果与讨论

3.1　薄膜形貌

对于$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$平面异质结光探测器，当采用不同的转速制备$SnO_2$薄膜时，相应的探测器在 100 mW/cm^{2}的 AM1.5G 太阳能模拟器辐照下的 *I-V* 曲线和暗电流曲线分别如图 S1(a)、(b)所示。器件的光暗电流开关比列于表 S1 中，可以看出当转速为 2 000 r/min 时，相应器件的光暗电流开关比最高。相应的SnO_2薄膜截面的 SEM 图如图 2 所示。从图中可以看出，该薄膜具有比较平整的表面，厚度约为 40 nm。在后续实验中，固定SnO_2薄膜的转速为 2 000 r/min。

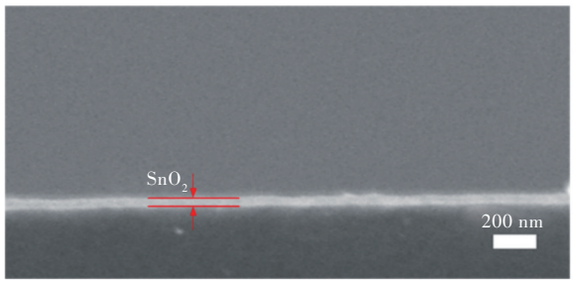

图 2　转速为 2 000 r/min 时制备的SnO_2薄膜截面的 SEM 图

Fig.2　Cross-sectional SEM image of the SnO_2 film prepared with a spin-coating speed of 2 000 r/min

图 S2(a)、(b)分别为SnO_2和 FTO 薄膜的表面 SEM 图。从图中可以看出，SnO_2薄膜表面较平整，看不出明显的晶体颗粒；而 FTO 薄膜表面较粗糙，可以看出明显的晶体颗粒。图 3(a)、(c)为

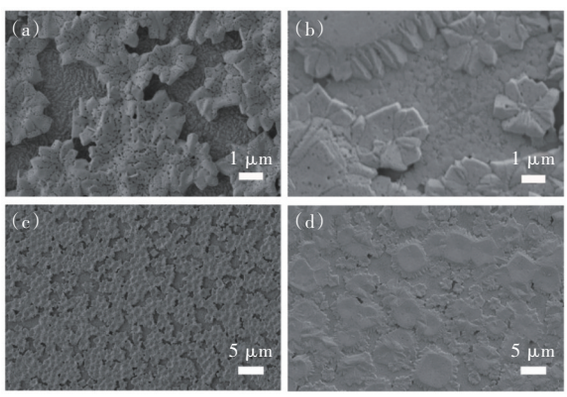

图 3　不同放大倍率下$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$((a)、(c))和$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$((b)、(d))的表面 SEM 图片

Fig.3　SEM images of $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ ((a), (c)) and $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$ ((b), (d)) films with different amplification ratio

FTO 基板上直接制备的$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$薄膜在不同放大倍率下的表面 SEM 图。从图中可以看出，虽然钙钛矿晶体的尺寸可以达到微米尺度甚至更大，但是钙钛矿晶粒间存在较大空隙，从而可以清晰地看到底部的 FTO 薄膜。从薄膜的截面 SEM（图 S3(a)）也可以看出，FTO 表面存在未被钙钛矿薄膜覆盖的区域，钙钛矿薄膜厚度最大的位置可以达到约 1.2 μm。这些空隙的存在阻断了载流子的传输通道，降低了光生载流子的收集效率。而在SnO_2薄膜上制备的$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$薄膜具有明显不同的表面形貌。从图 3(b)、(d)可以看出，所制备的薄膜为一层致密的连续薄膜，这层薄膜的形貌与SnO_2明显不同，推测应该为$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$薄膜。在这层连续的钙钛矿薄膜上面，分布着许多类似“花状”的晶粒。这些晶粒的尺寸可以达到 5 μm 以上。这是由于经过紫外-臭氧处理的SnO_2表面具有更好的浸润性，钙钛矿前驱体溶液在其表面可以更均匀地铺展[32]。从薄膜的截面 SEM（图 S3(b)）也可以看出，SnO_2表面被钙钛矿薄膜完全覆盖，但是钙钛矿薄膜厚度最大的位置只有约 500 nm，而厚度小的位置不足 200 nm。因此从薄膜的表面形貌推测，在SnO_2薄膜上制备的$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$能够形成连续的载流子传输通道，更有利于光生载流子的收集。

3.2 薄膜的吸收光谱

图 4 为 FTO 基板和SnO_2基板上制备的$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$薄膜的吸收光谱。从图中可以看出，$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$薄膜的吸收为一个宽带吸收，其吸收一直延伸到 1 000 nm，与文献报道的 3D 钙钛矿材料$FASnI_3$的吸收一致[33-34]。同时，在

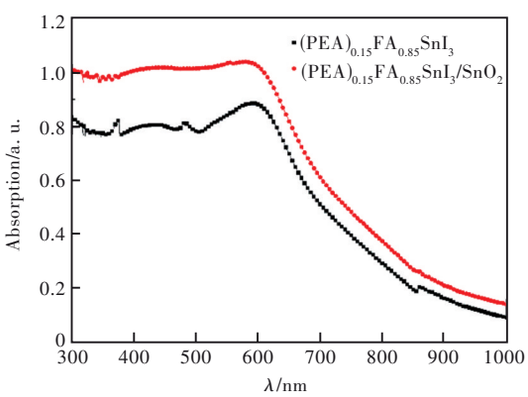

图 4 FTO 基板和SnO_2基板上制备的$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$薄膜的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of the $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ films on FTO and SnO_2 substrates

600 nm 附近有一个明显的吸收峰，这个吸收峰被归结为 2D 钙钛矿材料$(PEA)_2SnI_4$的吸收[17,35]。这些结果从侧面表明，所制备的钙钛矿薄膜中可能同时存在 3D 的$FASnI_3$和 2D 的$(PEA)_2SnI_4$钙钛矿成分。在 2D 钙钛矿材料制备过程中，很难获得纯相的 2D 或者准 2D 钙钛矿材料，因此可以推测薄膜中还含有其他准 2D 的$(PEA)_2FA_{n-1}Sn_nI_{3n+1}$钙钛矿材料，薄膜成分的准确测量还需要其他测试手段。另外还可以看出，SnO_2基板上的$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$薄膜吸收效率更高，这可能是由于该薄膜更加致密（如图 3 和 S3 所示）。

3.3 器件的光电性能

图 5(a)、(b)分别为$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$单层光探测器在 520 nm 绿光和 808 nm 近红外光辐照下的 *I-V* 曲线。由于所制备的器件具有对称结构，器件的正向电压和反向电压区域的 *I-V* 曲线理论上应该是对称的。但是所测得的曲线并不完全对称，而且在高电压和高辐照功率下，曲线出现饱和的现象。这一方面是由于$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$和$SnO_2$/FTO 界面处存在一定的载流子传输势垒，光生载流子浓度较大时可能在界面处发生堆积。另一方面是由于钙钛矿薄膜中存在可移动的离子，这些离子也可能在$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$界面处堆积，形成反向的内建电场[36]，而且离子的移动在光照下更明显[37]。当电压为 5 V 时，器件的暗电流为 12.99 μA。通常 Sn 基钙钛矿光探测器的暗电流都较大[17,33]，这是由于在空气中，Sn^{2+}被氧化为Sn^{4+}，对钙钛矿薄膜形成 p 型掺杂，薄膜中的空穴浓度增大，进而使器件的暗电流增大[38]。随着辐照功率的增大，器件的光电流逐渐增大，表明器件的光生载流子浓度随着辐照功率逐渐增大。在 0.456 mW/cm^{2}的 520 nm 绿光辐照下，5 V 时器件的电流为 29.84 μA，相应的光暗电流开关比仅为 2.3。在 1.68 mW/cm^{2}的 808 nm 近红外光辐照下，5 V 时器件的电流为 59.07 μA，光暗电流开关比为 4.5。

图 6(a)、(b)分别为$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$异质结光探测器在 520 nm 绿光和 808 nm 近红外光辐照下的 *I-V* 曲线。当电压为 5 V 时，器件的暗电流为 4.65 μA。与$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$单层光探测器相比，器件的暗电流显著降低。器件光照下的电流与$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$光探测器呈现相同的规律。但是，在相同辐照功率下，$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/$

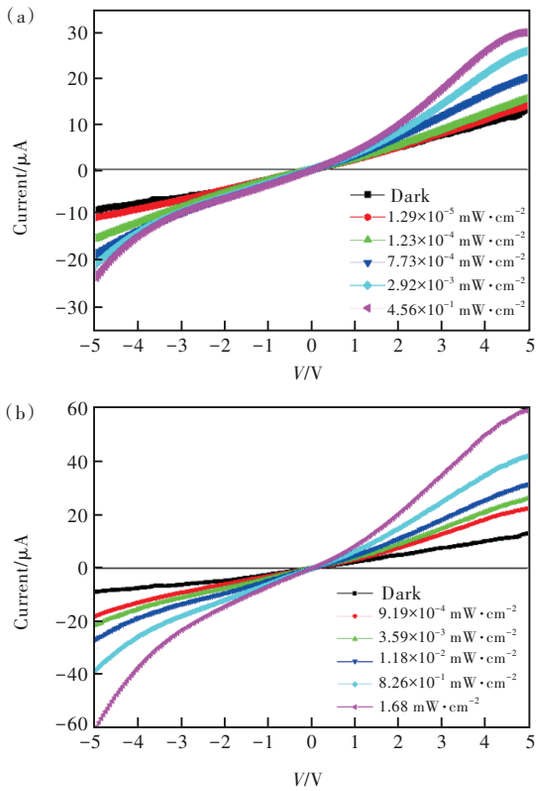

图 5　$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$单层光探测器在 520 nm 绿光(a)和 808 nm 近红外光(b)辐照下的 *I-V* 曲线

Fig. 5　*I-V* curves of the single layer $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ photodetector under illumination of 520 nm green light (a) and 808 nm near-infrared light(b)

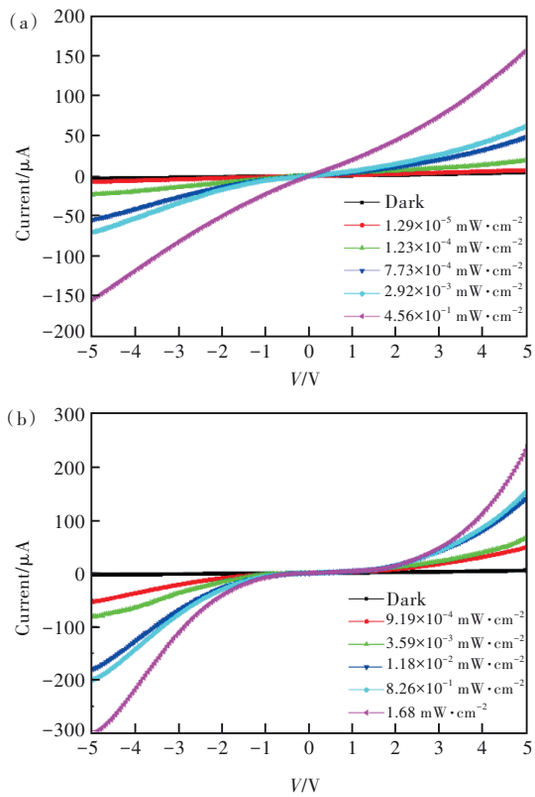

图 6　$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$光探测器在 520 nm 绿光(a)和 808 nm 近红外光(b)辐照下的 *I-V* 曲线

Fig. 6　*I-V* curves of the $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$ photodetector under illumination of 520 nm green light (a) and 808 nm near-infrared light(b)

SnO_2光探测器的电流明显提高。在 0.456 mW/cm^2的 520 nm 绿光辐照下，5 V 时器件的电流为 156.5 μA，相应的光暗电流开关比为 33.7。在 1.68 mW/cm^2的 808 nm 近红外光辐照下，5 V 时器件的电流为 230.2 μA，光暗电流开关比为 49.5。

响应度(R)、光电导增益(G)和探测率(D^*)是表征光探测器性能的主要参数。响应度可以由下式计算得到：

$$R = \frac{I_{ph}}{L_{light}S}, \tag{1}$$

其中，I_{ph}为光电流，L_{light}为辐照光密度，S为光探测器光敏面积。I_{ph}由探测器光照下的电流(I_{light})和暗流电流(I_{dark})之差决定：

$$I_{ph} = I_{light} - I_{dark}, \tag{2}$$

光电导增益可以表示为：

$$G = \frac{1240R}{\lambda}, \tag{3}$$

其中，λ为辐照光源的波长。探测率由下式决定：

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2qI_{dark}/S}}, \tag{4}$$

其中，q为电子电荷。

图 7 为驱动电压为 5 V 时，$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$和$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$光探测器在不同功率单色光辐照下的响应度和探测率变化曲线。从图中可以看出，$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$探测器的响应度和探测率均明显高于$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$器件。在 1.29×10^{-5} mW/cm^2的 520 nm 单色光辐照下，$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$器件的响应度为 1.34×10^5 A/W，光电导增益为 3.20×10^5。而$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$器件的响应度和光电导增益分别为 3.19×10^5 A/W 和 7.61×10^5，是$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$器件的 2.38 倍。随着辐照功率增大，器件的响应度逐渐下降。这是由于随着辐照功率的增大，器件中产生的光生载流子数量相应增加，载流子浓度增大使光生电子和空穴的复合几率也提高，从而使光电流增长的幅度下降[17,27,33-34]。即使在辐照功率为 0.456 mW/cm^2时，两个器件的响应度还可分别达到 61.6 A/W 和 555 A/W，后者是前者的 9.01 倍。在 808 nm 近红外光辐照下，器件仍表现出良好的

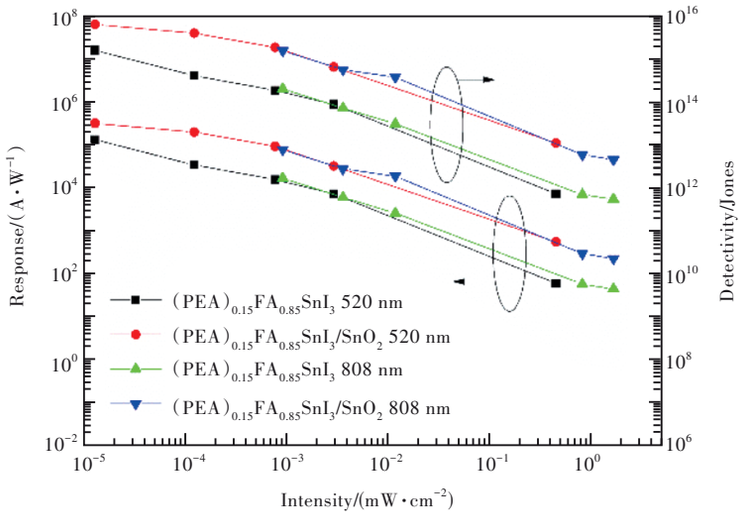

图7 驱动电压为5 V时探测器的响应度和探测率随辐照功率的变化曲线

Fig. 7 Response and detectivity of the photodetectors as a function of the illumination intensity under applied bias of 5 V

性能，表明所制备的探测器可以实现宽光谱探测。这是由于Sn基钙钛矿材料具有较小的禁带宽度，其吸收光谱可以延伸到近红外光区域，如图4所示。在 9.19×10^{-4} mW/cm^2 的808 nm单色光辐照下，$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ 器件的响应度和光电导增益分别为 1.70×10^4 A/W 和 2.61×10^4。而 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$ 器件的响应度和光电导增益分别为 7.83×10^4 A/W 和 1.20×10^5，是 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ 器件的4.61倍。同样地，随着辐照功率增大，器件的响应度也逐渐减小。当辐照功率为1.68 mW/cm^{2}时，两个器件的响应度分别为45.7 A/W和225 A/W，后者是前者的4.92倍。从图中还可以看出，在相同辐照强度下，器件对520 nm和808 nm单色光的响应度相近，与钙钛矿薄膜的吸收曲线并不成正比。这一方面是由于波长越短，光子能量越高，在相同的光功率下光子数量越少，理论上可产生的电子数量也越少。另一方面，波长越长的光子穿透深度越大，在钙钛矿薄膜底部所产生的光生载流子数量也越多，这些载流子更容易被底部的FTO电极所收集。另外，随着辐照功率的增大，$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$ 器件的响应度下降幅度小于 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ 器件。这可能是由于 SnO_2 的加入使得光生电子和空穴的传输通道更好地分离，降低了载流子的复合几率。

器件的探测率与响应度具有类似的规律。在 1.29×10^{-5} mW/cm^2 的520 nm单色光辐照下，$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ 器件的探测率为 1.61×10^{15} Jones，而 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$ 器件的探测率为 6.39×10^{15} Jones，是前者的3.97倍。器件探测率提高的幅度大于响应度，这是由于加入 SnO_2 后器件的暗电流减小的缘故。当辐照功率为0.456 mW/cm^{2}时，两个器件的探测率还可分别达到 7.40×10^{11} Jones和 1.12×10^{13} Jones。在 9.19×10^{-4} mW/cm^2 的808 nm单色光辐照下，两个器件的探测率分别为 7.28×10^{13} Jones和 5.65×10^{14} Jones。当辐照功率为1.68 mW/cm^{2}时，两个器件的探测率还可分别达到 5.49×10^{11} Jones和 4.58×10^{12} Jones。

表1对比了基于Sn基多晶钙钛矿薄膜的光探测器性能。从表中可以看出，本文所制备的 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$ 异质结光探测器的响应度和探测

表1 Sn基多晶钙钛矿薄膜光探测器性能比较

Tab. 1 Comparison of the performances of the photodetectors with Sn based polycrystalline perovskite films

器件结构	辐照光源	响应度/(A·W^{-1})	探测率/Jones	参考文献
(rGO/PEDOT:PSS)/$(PEA)_2SnI_4$	470 nm@56.9 μW/cm^2	16@5 V	1.92×10^{11}@5 V	[17]
ITO/BA_2SnI_4	405 nm@0.1 μW/cm^2	2.65@4 V	1.46×10^{13}@4 V	[27]
ITO/$BA_2FASn_2I_7$	405 nm@0.1 μW/cm^2	1.55@4 V	6.3×10^{12}@4 V	[27]
Cr/Au/$FASnI_3$	685 nm@0.064 μW/cm^2	1.1×10^5@0.5 V	1.9×10^{12}@0.5 V	[33]
Cr/Au/ PEDOT:PSS/$FASnI_3$	685 nm@0.064 μW/cm^2	2.6×10^6@0.5 V	3.2×10^{12}@0.5 V	[34]
FTO/SnO_2/$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$	520 nm@0.012 9 μW/cm^2	3.19×10^5@5 V	6.39×10^{15}@5 V	本文
	520 nm@456 μW/cm^2	555@5 V	1.12×10^{13}@5 V	

率是目前已报道的最高值之一[17,27,33-34]。需要指出的是，虽然在钙钛矿薄膜的前驱体溶液中添加 SnF_2 和 PEAI 可以提高薄膜的稳定性，但是由于 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ 直接暴露在空气中（湿度为 60%~90%），器件在 1 h 后几乎完全失效。因此，提高 Sn 基钙钛矿材料的稳定性是将来亟需解决的首要问题。

3.4　异质结光探测器工作机理

由前文讨论可知，SnO_2 的引入可以调控 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ 薄膜的晶体生长动力学过程，抑制薄膜中孔洞的形成，有利于光生载流子的输运。另一方面，SnO_2 是一种 n 型半导体材料，其导带和价带分别为 4.5 eV 和 8.0 eV[39]，而 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ 的导带和价带分别为 3.7 eV 和 5.1 eV[23]。二者形成了 p-n 结结构，并且二者的导带间存在 0.8 eV 的能级差。光照下，$(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ 吸收入射光子产生电子-空穴对，其中的电子可以从其导带向 SnO_2 的导带转移，促进了光生电子-空穴对的分离。同时，由于电子和空穴在不同材料中传输，降低了电子和空穴的复合几率。这些作用使 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$ 异质结光探测器的性能较 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ 器件有了大幅提升。另外，钙钛矿晶粒表面存在大量深能级陷阱[40]。当空穴通过钙钛矿薄膜向阳极传输时，由于 SnO_2 的空穴阻挡作用，空穴将在 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$ 界面处堆积，并被束缚在深能级陷阱中。因此在与这些被束缚的空穴复合前，电子可以从阳极多次注入，形成光门控效应（Photogating effect），从而产生光电导增益[34]。

4　结　　论

本文采用溶液旋涂法制备了平面结构 2D/3D 混合钙钛矿 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3/SnO_2$ 异质结光探测器。与单层 $(PEA)_{0.15}FA_{0.85}SnI_3$ 光探测器相比，器件性能显著提高。SnO_2 的加入不仅可以改善钙钛矿薄膜的表面形貌，还可以形成 p-n 结结构，诱导器件产生光电导增益。优化器件在可见光和近红外光区域均具有良好的光电性能，响应度和探测率可分别达到 10^4 A/W 和 10^{13} Jones 以上。这些结果表明，异质结结构可以有效提高钙钛矿光探测器的性能，在构筑高性能、低成本的钙钛矿光探测器方面具有潜在的应用前景。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址：http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220107.

参　考　文　献：

[1] STRANKS S D, EPERON G E, GRANCINI G, *et al*. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber [J]. *Science*, 2013, 342(6156): 341-344.

[2] XING G C, MATHEWS N, SUN S Y, *et al*. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $CH_3NH_3PbI_3$ [J]. *Science*, 2013, 342(6156): 344-347.

[3] DONG Y H, ZOU Y S, SONG J Z, *et al*. Recent progress of metal halide perovskite photodetectors [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2017, 5(44): 11369-11394.

[4] MIAO J L, ZHANG F J. Recent progress on highly sensitive perovskite photodetectors [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2019, 7(7): 1741-1791.

[5] GU H, CHEN S C, ZHENG Q D. Emerging perovskite materials with different nanostructures for photodetectors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 9(5): 2001637-1-32.

[6] DONG R, FANG Y J, CHAE J, *et al*. High-gain and low-driving-voltage photodetectors based on organolead triiodide perovskites [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(11): 1912-1918.

[7] LI S X, ZHANG G P, XIA H, *et al*. Template-confined growth of Ruddlesden-Popper perovskite micro-wire arrays for stable polarized photodetectors [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(39): 18272-18281.

[8] SHI Z J, GUO J, CHEN Y H, *et al*. Lead-free organic-inorganic hybrid perovskites for photovoltaic applications: recent advances and perspectives [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(16): 1605005-1-28.

[9] LI Y, SHI Z F, LIANG W Q, *et al*. Recent advances toward environment-friendly photodetectors based on lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives [J]. *Mater. Horiz.*, 2021, 8(5): 1367-1389.

[10] ZHANG M M, ZHANG Z G, CAO H H, *et al*. Recent progress in inorganic tin perovskite solar cells [J]. *Mater. Today*

Energy, 2022,23:100891-1-16.

[11] WANG F, MA JL, XIE F Y, *et al*. Organic cation-dependent degradation mechanism of organotin halide perovskites [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016,26(20):3417-3423.

[12] KUMAR M H, DHARANI S, LEONG W L, *et al*. Lead-free halide perovskite solar cells with high photocurrents realized through vacancy modulation [J]. *Adv. Mater.*, 2014,26(41):7122-7127.

[13] MARSHALL K P, WALKER M, WALTON R I, *et al*. Enhanced stability and efficiency in hole-transport-layer-free $CsSnI_3$ perovskite photovoltaics [J]. *Nat. Energy*, 2016,1(12):16178-1-9.

[14] YAO H H, ZHOU F G, LI Z Z, *et al*. Strategies for improving the stability of tin-based perovskite ($ASnX_3$) solar cells [J]. *Adv. Sci.*, 2020,7(10):1903540-1-17.

[15] CAO D H, STOUMPOS C C, YOKOYAMA T, *et al*. Thin films and solar cells based on semiconducting two-dimensional Ruddlesden-Popper $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Sn_nI_{3n+1}$ perovskites [J]. *ACS Energy Lett.*, 2017,2(5):982-990.

[16] WANG H L, CHEN Y, LIM E, *et al*. High-performance lead-free two-dimensional perovskite photo transistors assisted by ferroelectric dielectrics [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2018,6(46):12714-12720.

[17] QIAN L, SUN Y L, WU M M, *et al*. A lead-free two-dimensional perovskite for a high-performance flexible photoconductor and a light-stimulated synaptic device [J]. *Nanoscale*, 2018,10(15):6837-6843.

[18] 杨洁,皮明雨,张丁可,等. 低维钙钛矿光电探测器研究进展[J]. 发光学报, 2021,42(6):755-773.
YANG J, PI M Y, ZHANG D K, *et al*. Recent progress on low-dimensional perovskite photodetectors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021,42(6):755-773. (in Chinese)

[19] CHEN Y N, SUN Y, PENG J J, *et al*. 2D Ruddlesden-Popper perovskites for optoelectronics [J]. *Adv. Mater.*, 2018,30(2):1703487-1-15.

[20] ZHANG F, LU H P, TONG J H, *et al*. Advances in two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2020,13(4):1154-1186.

[21] RAN C X, XI J, GAO W Y, *et al*. Bilateral interface engineering toward efficient 2D-3D bulk heterojunction tin halide lead-free perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018,3(3):713-721.

[22] SHAO S Y, LIU J, PORTALE G, *et al*. Highly reproducible Sn-based hybrid perovskite solar cells with 9% efficiency [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018,8(4):1702019-1-10.

[23] JIANG X Y, WANG F, WEI Q, *et al*. Ultra-high open-circuit voltage of tin perovskite solar cells *via* an electron transporting layer design [J]. *Nat. Commun.*, 2020,11(1):1245-1-7.

[24] QIU J, XIA Y D, ZHENG Y T, *et al*. 2D Intermediate suppression for efficient Ruddlesden-Popper(RP) phase lead-free perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019,4(7):1513-1520.

[25] NISHIMURA K, KAMARUDIN M A, HIROTANI D, *et al*. Lead-free tin-halide perovskite solar cells with 13% efficiency [J]. *Nano Energy*, 2020,74:104858-1-10.

[26] QIAN L, SUN Y L, SUN M X, *et al*. 2D Perovskite microsheets for high-performance photodetectors [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2019,7(18):5353-5358.

[27] YANG Y, ZHANG H F, HOU S M, *et al*. Sn-based quasi-two-dimensional organic-inorganic hybrid halide perovskite for high-performance photodetectors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2021,119(16):161106-1-7.

[28] FU Q D, WANG X L, LIU F C, *et al*. Ultrathin Ruddlesden-Popper perovskite heterojunction for sensitive photodetection [J]. *Small*, 2019,15(39):e1902890-1-7.

[29] MA C, SHI Y M, HU W J, *et al*. Heterostructured $WS_2/CH_3NH_3PbI_3$ photoconductors with suppressed dark current and enhanced photodetectivity [J]. *Adv. Mater.*, 2016,28(19):3683-3689.

[30] LIU H, ZHANG X W, ZHANG L Q, *et al*. A high-performance photodetector based on an inorganic perovskite-ZnO heterostructure [J]. *J. Mater. Chem.* C, 2017,5(25):6115-6122.

[31] WU H R, SU Z S, JIN F M, *et al*. Improved performance of perovskite photodetectors based on a solution-processed $CH_3NH_3PbI_3/SnO_2$ heterojunction [J]. *Org. Electron.*, 2018,57:206-210.

[32] HUANG L K, SUN X M, LI C, *et al*. UV-sintered low-temperature solution-processed SnO_2 as robust electron transport layer for efficient planar heterojunction perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,9(26):21909-21920.

[33] LIU C K, TAI Q D, WANG N X, *et al*. Sn-based perovskite for highly sensitive photodetectors [J]. *Adv. Sci.*, 2019,6(17):1900751-1-8.

[34] LIU C K, TAI Q D, WANG N X, *et al*. Lead-free perovskite/organic semiconductor vertical heterojunction for highly sensitive photodetectors [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(16): 18769-18776.

[35] CHEN C, ZHANG X Q, WU G, *et al*. Visible-light ultrasensitive solution-prepared layered organic-inorganic hybrid perovskite field-effect transistor [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(2): 1600539-1-5.

[36] WANG L D, XIAO Y M. Substrate depended chemical composition segregation and electrical property of perovskite films [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 902: 163797.

[37] ZHAO Y C, ZHOU W K, ZHOU X, *et al*. Quantification of light-enhanced ionic transport in lead iodide perovskite thin films and its solar cell applications [J]. *Light Sci. Appl.*, 2017, 6(5): e16243-1-8.

[38] TAKAHASHI Y, HASEGAWA H, TAKAHASHI Y, *et al*. Hall mobility in tin iodide perovskite $CH_3NH_3SnI_3$: evidence for a doped semiconductor [J]. *J. Solid State Chem.*, 2013, 205: 39-43.

[39] SONG J X, ZHENG E Q, BIAN J, *et al*. Low-temperature SnO_2-based electron selective contact for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem.* A, 2015, 3(20): 10837-10844.

[40] TOSADO G A, ZHENG E J, YU Q M. Tuning cesium-guanidinium in formamidinium tin triiodide perovskites with an ethylenediammonium additive for efficient and stable lead-free perovskite solar cells [J]. *Mater. Adv.*, 2020, 1(9): 3507-3517.

苏子生(1981-)，男，福建闽清人，博士，教授，2009 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位，主要从事有机光电材料与器件的研究。

E-mail: suzs@qztc.edu.cn

王丽丹(1981-)，女，吉林省吉林市人，博士，副教授，2011 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位，主要从事纳米半导体材料与器件的研究。

E-mail: wangld@qztc.edu.cn