

文章编号: 1000-7032(2023)08-1471-08

BiI₃修饰 Cs₃Bi₂I₉自供能光电化学型探测器制备及其性能

韩 鹏, 刘 鹤, 国风云, 高世勇, 王金忠, 张 勇*

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 在溶液法合成 Cs₃Bi₂I₉前驱体溶液的基础上,采用添加 BiI₃修饰 Cs₃Bi₂I₉溶液的方法后得到 Cs₃Bi₂I₉/BiI₃薄膜并制备出具有自供能特性的 Cs₃Bi₂I₉/BiI₃薄膜光电化学型探测器。结果表明,添加的 BiI₃以第二相形式存在于 Cs₃Bi₂I₉薄膜中,形成两相混合结构。在紫外光(365 nm)单色光照射下, Cs₃Bi₂I₉/BiI₃探测器的开关比达到 3 198,响应度和探测率分别为 2.85×10⁻³ A/W 和 3.77×10¹⁰ Jones。在绿光(530 nm)单色光照射下, Cs₃Bi₂I₉/BiI₃探测器的开关比达到 1 172,响应度和探测率分别为 6.9×10⁻⁴ A/W 和 1.76×10¹⁰ Jones,同时展现出红光波段(625 nm)的良好响应。相较于 Cs₃Bi₂I₉探测器, Cs₃Bi₂I₉/BiI₃器件探测性能均有大幅度提高,归因于 BiI₃对非辐射缺陷的钝化作用。本工作首次尝试将 Cs₃Bi₂I₉应用在光电化学型结构探测器中,通过 BiI₃的修饰成功提高了器件性能,为低毒铋基钙钛矿的光电探测应用性能提升提供了新思路。

关键词: Cs₃Bi₂I₉; 光电化学型探测器; 自供能探测; BiI₃; 第二相

中图分类号: TN36

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230063

Fabrication and Performance of Self-powered Photoelectrochemical Detectors Based on BiI₃ Modified Cs₃Bi₂I₉

HAN Peng, LIU He, GUO Fengyun, GAO Shiyong, WANG Jinzhong, ZHANG Yong*

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

* Corresponding Author, E-mail: yongzhang@hit.edu.cn

Abstract: Based on the synthesis of Cs₃Bi₂I₉ precursor solution by using solution method, Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ thin films were obtained by adding BiI₃ to modify Cs₃Bi₂I₉ solution, and the Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ photodetectors based on the device types of photoelectrochemical detectors with self-powered properties were also constructed. It is found that the added BiI₃ exists in the form of the second phase, forming a two-phase mixed structure. Under illumination of ultraviolet (365 nm) monochromatic light, Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ photodetectors show on-off ratio of 3 198, corresponding to a response of 2.85×10⁻³ A/W and a detectivity of 3.77×10¹⁰ Jones. While under illumination of green light(530 nm), the device also exhibits on-off ratio of 1 172, a response of 6.9×10⁻⁴ A/W and a detectivity of 1.76×10¹⁰ Jones. Compared with simple Cs₃Bi₂I₉ photodetectors, the detection performance of Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ photodetectors has been greatly improved, which is attributed to the passivation of BiI₃ on non-radiation defects. It is the first time to apply Cs₃Bi₂I₉ in the photoelectrochemical structure detector. The modification of BiI₃ successfully improves the device performance, which provides a new idea for improving the performance of low-toxic bismuth-based perovskite photodetection application.

Key words: Cs₃Bi₂I₉; photoelectrochemical detectors; self-powered detection; BiI₃; second phase

1 引 言

光电探测器作为光电系统的重要器件,用于

实现光信号到电信号的转变,被广泛地应用在光通信、成像、环境监测,传感等多个领域^[1-3]。光电探测材料作为光电探测器的主要部分,多采用如

收稿日期: 2023-03-13; 修订日期: 2023-04-02

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFA0705201)

Supported by National Key R&D Program of China(2019YFA0705201)

硅、锗、钙钛矿等半导体材料^[4-6]。其中有机无机杂化铅(Pb)基钙钛矿材料近年来表现出优良的探测能力,探测率最高达到 10^{15} Jones量级^[7]。但有机无机杂化铅基钙钛矿受限于Pb元素毒性大以及有机基团稳定性差等问题,难以大规模生产与商业应用。针对铅基钙钛矿现存问题,研究人员通过异价替换策略,采用等电子体 Bi^{3+} 取代 Pb^{2+} ,得到低毒的铋基钙钛矿。相较于用 Sn^{2+} 、 Ge^{2+} 的同价替换,铋基钙钛矿更为稳定,被认为是取代铅基钙钛矿的潜在材料,经后续研究其表现出理想的光电性能^[8]。

$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 作为一种新型铋基钙钛矿材料,具有较低的毒性、较大的光吸收系数和空气稳定性,是一种极具发展潜力的钙钛矿材料^[9]。2015年, Park等首次提出了基于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 薄膜的太阳能电池,并实现了超过1%的光电转换效率,书写了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 在光伏领域应用的新篇章^[10]。之后,研究人员对 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 进行深入探索,在光伏领域实现了超过3%的光电转换效率^[11]。在光电探测领域应用方面,已经实现了包括对X射线、可见光、近红外光等不同谱段的探测,显示出 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 在光电子领域应用的巨大可能性^[12-14]。然而,为避免较多的晶体缺陷以达到更优良的性能,上述 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 材料多为单晶或单晶薄膜,但单晶材料生长周期长且操作繁琐。从工艺成本角度出发,溶液法是大规模商业化应用的主要方法,但相较于单晶或单晶薄膜,溶液法得到的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 薄膜存在缺陷密度较高、载流子非辐射复合较多的问题,限制了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的光电探测性能^[15]。所以要实现基于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的高效探测,如何有效地降低薄膜的缺陷密度、优化薄膜质量成为关键。

就降低薄膜缺陷密度而言,现有策略包括钙钛矿组分调控、界面工程、第二相引入和单晶生长等^[16-17]。其中,第二相引入是一种简易且有效的方法。 BiI_3 作为 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的反应物之一,与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 具有良好的相容性,是形成第二相的理想材料。同时, BiI_3 作为空穴传输层材料已被应用在有机光伏中,表现出与常用空穴传输层材料PEDOT:PSS相媲美的光电转换效率^[18]。目前,已有部分研究人员着手研究 BiI_3 与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的作用关系,以达到优化性能的目的。如 Ghosh等^[15]在 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 前驱体溶液中加入不同浓度的 BiI_3 ,研究发现过量的 BiI_3 可能进入 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 中存在的陷阱态和无序结构中,

当引入20%过量 BiI_3 时光电转换效率从0.07%提升至0.21%。同样, Johansson等^[19]发现 BiI_3 的过量引入可以使 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 薄膜形貌更为平整,说明 BiI_3 对 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 薄膜具有正向作用。但上述相关研究较少,且多集中在光伏领域,而在光电探测器领域中 BiI_3 的作用及其与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 之间的相互作用关系研究则尚无报道。

本文在采用溶液法成功制备出 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的基础上,进一步在 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 前驱体溶液中添加不同比例的 BiI_3 ,旋涂得到 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 薄膜样品;并首次基于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 薄膜,制备成具有自供能特性的光电化学型(Photoelectrochemical, PEC)探测器。通过光源模拟在紫外光(365 nm, 38 mW/cm²)和绿光(530 nm, 25 mW/cm²)以及红光(625 nm, 20 mW/cm²)波长范围内,测试材料的光电探测性能,探究了 BiI_3 与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 的作用关系以及 BiI_3 对 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 薄膜探测性能的影响。

2 实 验

2.1 器件制备

本文首先采用溶液法制备了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 与不同比例的 BiI_3 的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 前驱体溶液。将原料量比为1.5:1的CsI和 BiI_3 溶解于DMF与DMSO的混合溶液中(体积比7:3),配制成浓度为0.6 mol/L的溶液,室温下剧烈搅拌24 h。搅拌结束后,将溶液放置在热台上于80 °C下保温24 h。保温结束后,用0.22 μm的聚四氟乙烯针头过滤器优化溶液,得到深橘红色的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 前驱体溶液。改变原料量比制备不同比例的 BiI_3 的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 前驱体溶液,即将量比为1:1, 1:1.5以及1:2的CsI和 BiI_3 溶解于DMF与DMSO的混合溶剂中(体积比7:3),后续操作同上述 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 溶液,最终分别得到深橘红色的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/1.5\text{-BiI}_3$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/2\text{-BiI}_3$ 前驱体溶液,前驱体溶液未经过其他优化操作。

钙钛矿薄膜通过旋涂法制备。用移液枪吸取 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 溶液在转速为3 000 r/min、30 s的工作条件下旋涂在洗净的FTO上,在第15 s时加入200 μL氯苯反溶剂抑制过度结晶,随后在100 °C下退火10 min形成橘红色透明 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 薄膜,整个过程在手套箱氮气环境下进行。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 薄膜旋涂条件与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 薄膜相同,退火后形成深紫色不透明 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 薄膜,后未经过其他优化操作。

采用热封膜黏合的方法制备光电化学型探测

器。将旋涂有钙钛矿薄膜的 FTO 光阳极与铂电极通过热压机在 150 °C、15 s 的工作条件下热压黏合,随后向其中注入 0.5 mol/L 的水基 Na₂SO₄ 电解液(即将 Na₂SO₄ 粉末溶解于去离子水中搅拌,未经其余优化)并密封,得到 Cs₃Bi₂I₉ 与不同比例 BiI₃ 的 Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 薄膜探测器。

2.2 器件表征

采用 X 射线衍射仪(PANalytical, 帕纳科公司)表征钙钛矿薄膜的晶体结构,判断 BiI₃ 添加后在薄膜中的存在状态。通过拉曼光谱进一步佐证。采用扫描电子显微镜(Supra-55, 蔡司)与原子力显微镜(Bruker Multimode-8, Bruker)观察薄膜的微观形貌变化。通过紫外可见光吸收光谱仪(TU-1901, 北京普析通用仪器责任公司)与光致发光(PL)光谱仪(FLSP920, Edinburgh)探究 BiI₃ 修饰对 Cs₃Bi₂I₉ 光学性质的影响。通过数字源表(Keithley 2400, KEITHLEY)测试光电探测器在紫

外光和绿光光源下的光电流-时间(*I-t*)特性曲线,探究 Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 的探测性能。所有测试均在大气及室温条件下进行。

3 结果与讨论

3.1 薄膜物相形貌

图 1 为 Cs₃Bi₂I₉ 与 Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 薄膜的 XRD 谱。从图中可以看出, Cs₃Bi₂I₉ 的 XRD 谱特征峰位与参考卡片(JCPDS#89-1846)完全吻合,无杂峰,材料纯净。进一步观察到, {00h} 晶面衍射峰强度明显高于其他晶面,归因于薄膜在沉积过程中存在晶粒择优取向的现象。从 Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 的 XRD 谱中可以看出,除 Cs₃Bi₂I₉ 自身的衍射峰外,在 2θ=41.75° 处还观察到一强度较弱的新出现的衍射峰,经对比后确定为 BiI₃ 的特征峰。整体现象与先前研究报道相一致^[15],可以得出 BiI₃ 的添加并未改变材料的晶体结构,仅作为第二相存在于薄膜中形成两相混合结构。

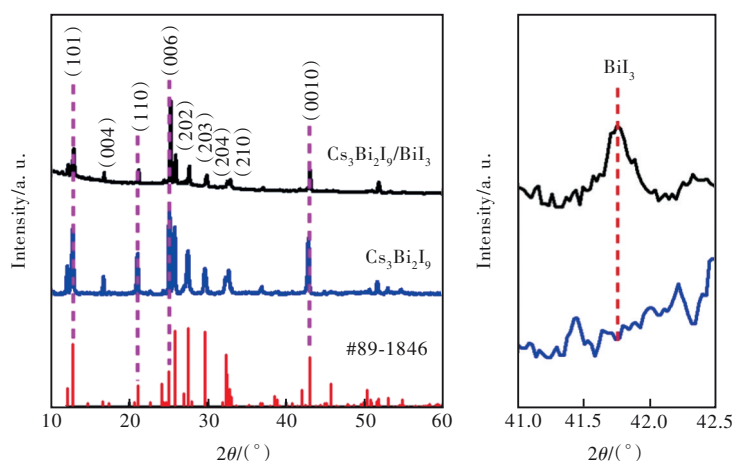


图 1 Cs₃Bi₂I₉ 和 Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 薄膜的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of Cs₃Bi₂I₉ and Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ films and the standard pattern of Cs₃Bi₂I₉ (right side, enlarge image of Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ and Cs₃Bi₂I₉ XRD pattern)

为了进一步确定添加的 BiI₃ 在薄膜中的存在形式,对 Cs₃Bi₂I₉ 与 Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 薄膜进行拉曼光谱表征,如图 2 所示。相较于 Cs₃Bi₂I₉ 薄膜, Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 薄膜峰位未发生明显变化,表明薄膜内部分子振动模式未发生明显改变,主峰依旧出现在 146 cm⁻¹ 附近,其可能来自于末端 Bi—I 键的对称拉伸。这一结果说明 BiI₃ 修饰后薄膜晶体结构未发生明显变化, BiI₃ 以第二相的形式在薄膜中存在,形成两相混合结构,佐证了 XRD 谱推测分析的结论。

图 3 给出了 Cs₃Bi₂I₉ 与 Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 薄膜的

SEM 图。如图 3(a) 所示, Cs₃Bi₂I₉ 晶粒呈现规则的正六边形形貌,在部分晶粒中心出现沿着六边形对角线垂直生长的片状结构。形成原因根据 Donnay&Harker 定律^[20],由于 Cs₃Bi₂I₉ 在 (006) 晶面包含最强键 Bi—I,因此该晶面生长最快,而其余晶面具有相同的生长速度,由此在晶粒对角线方向形成片状结构。Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 薄膜形貌如图 3(b) 所示,晶粒形态发生改变,晶粒呈层状结构,六边形晶粒边缘粗糙,有片状物附着在晶粒边缘,推测是 BiI₃ 附着在 Cs₃Bi₂I₉ 晶粒上。为得到致密的薄膜形貌,采用氯苯作为反溶剂抑制结晶。如图

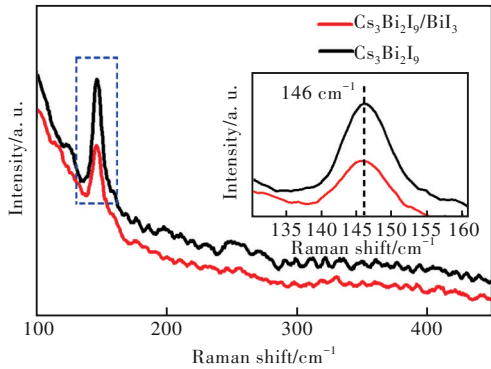
图2 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 薄膜的 XRD 谱

Fig.2 Raman spectrum of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ and $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ film (inset, enlarge image of Raman spectrum at around 146 cm^{-1})

3(c), 可以看到经过反溶剂处理后, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 薄膜平整均匀, 未出现明显的孔洞缺陷, 薄膜致密度提

高, 但仍有裂痕存在。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 经反溶剂处理后的薄膜形貌如图 3(d) 所示, 薄膜变得更为致密, 无明显裂纹, 但可以观察到有孔洞存在, 这可能与溶剂蒸发速度有关^[19]。基于上述表征的结果, 后续薄膜均采用反溶剂处理以提升薄膜质量。图 3(e)~(f) 为 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 材料截面的 SEM 图, 可以清楚地看出薄膜粗糙度变大。图 3(g)~(h) 为 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 反溶剂处理后薄膜的 AFM 图片, 可以得出 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 薄膜均方根 (R_q) 值为 64.8 nm , 大于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 薄膜均方根值 ($R_q=24.8\text{ nm}$), 表明 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 的薄膜粗糙度大于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 薄膜, 且晶粒尺寸与薄膜厚度明显增加。推测是由于 BiI_3 附着在晶粒上, 导致晶粒增大以及薄膜粗糙度变大, 与上述 SEM 结果分析相对应。

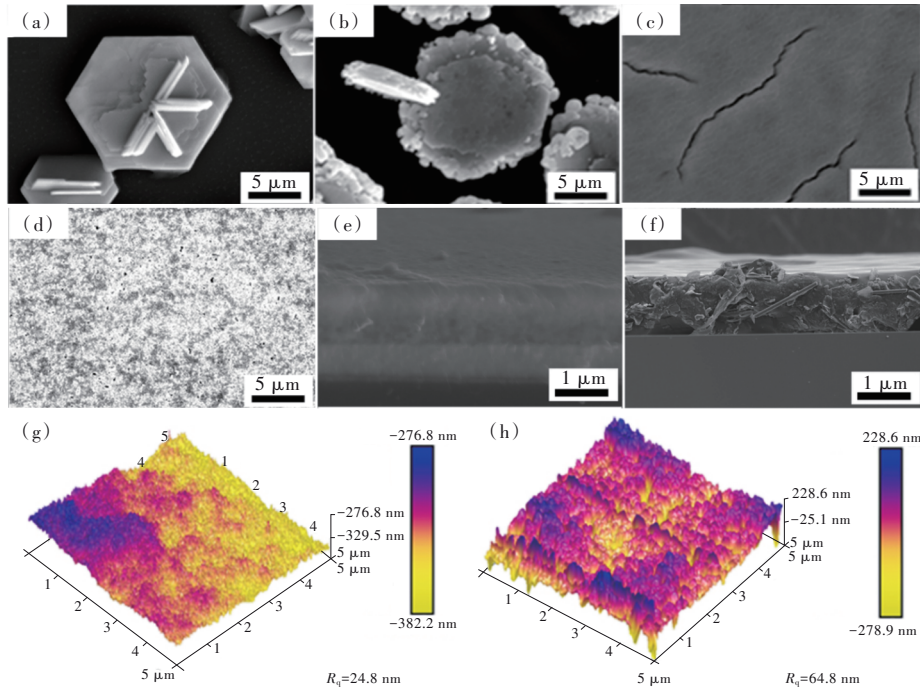
图3 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ((a)、(c)、(e)) 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ ((b)、(d)、(f)) 薄膜的 SEM 图与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (g) 和 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ (h) 薄膜的 AFM 图

Fig.3 SEM images of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ((a), (c), (e)) and $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ ((b), (d), (f)) film and AFM images of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (g) and $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ (h) film

基于上述 BiI_3 与 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 存在形式的讨论, 对 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 薄膜的光学性质进行进一步探讨。考虑到 BiI_3 具有光活性, 采用紫外-可见光吸收光谱, 测量 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 薄膜光吸收能力的变化, 结果如图 4(a) 所示。可以观察到薄膜在紫外区间吸收强烈, 薄膜吸收边处于 600 nm 左右, 结合 Tauc-Plot 公式计算出薄膜带隙约在 2.30 eV 。由于紫外光的入射光子能量大于薄膜带隙, 故而薄膜在紫外区间同样具有较为强烈的吸收。此外,

$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 有一较强的激子吸收峰, 位于 494 nm 处, 对比发现, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 激子吸收峰的峰位未见明显变化, 但吸收强度明显增大, 归因于第二相 BiI_3 自身的光吸收作用。为证明 BiI_3 是否作用于薄膜缺陷, 进一步采用波长为 325 nm 的激发光进行 PL 测试表征, 测试结果如图 4(b) 所示。通过 PL 谱线看出, 相对于 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 薄膜, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 薄膜的发光峰较窄, 并且由于 BiI_3 修饰后薄膜厚度增大, 进而导致 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiI}_3$ 发光峰位发生红移, 同时可反

映出 Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 薄膜具有较低的缺陷密度和较高的结晶度。结合相关研究报道,可认为是第二相 BiI₃起到了钝化非辐射缺陷的作用^[15]。

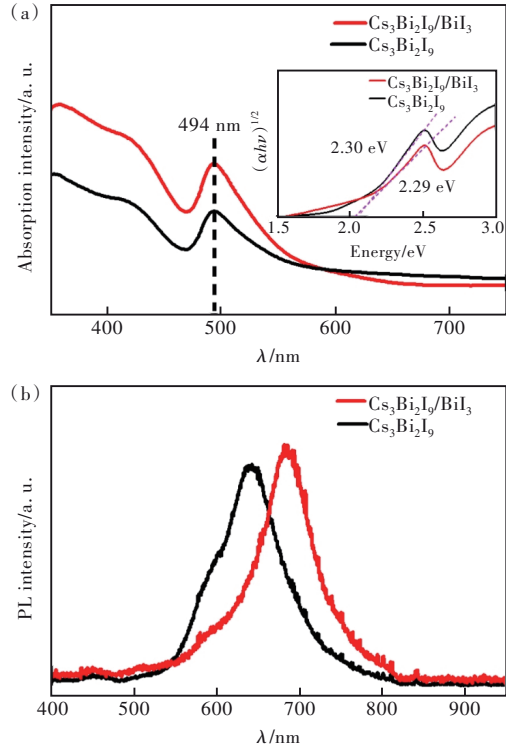


图4 Cs₃Bi₂I₉和Cs₃Bi₂I₉/BiI₃薄膜的吸收光谱(a)与PL光谱(b)

Fig.4 UV-Vis absorption (a) and PL (b) spectra of Cs₃Bi₂I₉ and Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ film

3.2 器件的光电探测性能分析

PEC型探测器基于电解质的氧化还原反应原理,具有自供能的特性,相较于传统光伏型探测器而言,其具有更快的响应速度以及更简单的制造工艺和低廉的成本,成为近年来极具商业潜力的一种器件类型。本文首次将Cs₃Bi₂I₉薄膜应用于PEC器件,探究BiI₃添加后对器件探测性能的影响。在工作电压0 V下,测试了不同比例BiI₃掺杂Cs₃Bi₂I₉/BiI₃薄膜光电探测器在紫外光下的探测性能。测试结果如图5所示。可以看出,随着BiI₃掺杂比例的提高,器件的光电流呈现先增高后降低的趋势。在紫外光照射下,Cs₃Bi₂I₉/BiI₃薄膜光电探测器的光电流迅速上升到~0.016 mA,且保持稳定。关闭紫外光后,光电流迅速衰减到初态,暗电流约为5.00×10⁻⁶ mA。在进行了9个周期的反复测试后,Cs₃Bi₂I₉/BiI₃薄膜光电探测器光电流大小保持稳定,暗电流保持较低数值。

通过开关比(S)、响应度(R)以及探测率(D^*)

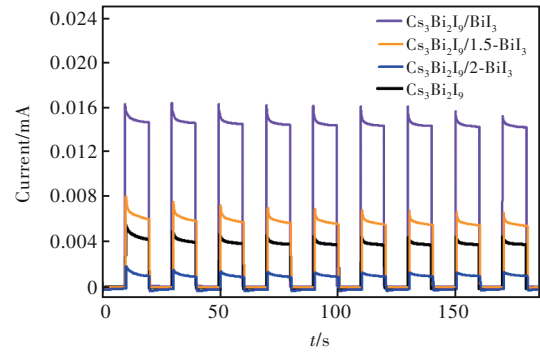


图5 不同比例BiI₃修饰Cs₃Bi₂I₉ PEC探测器在开/关紫外光下的响应特性曲线

Fig.5 Time dependent current response curves of PEC PD based on different ratio of BiI₃ modified Cs₃Bi₂I₉ under on/off UV illumination

综合评估探测器的探测性能,计算公式如下:

$$S = \frac{I_{\text{light}} - I_{\text{dark}}}{I_{\text{dark}}}, \quad (1)$$

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

$$D^* = \frac{R \sqrt{A}}{\sqrt{2eI_{\text{dark}}}}, \quad (3)$$

其中, I_{light} 为光电流, I_{dark} 为暗电流, P_{in} 为入射光强度, A 为有效入射面积, e 为电子电荷。

经过计算,紫外光下,Cs₃Bi₂I₉/BiI₃开关比达到3 198,响应度约为2.85×10⁻³ A/W,探测率则提升至3.77×10¹⁰ Jones,可以达到传统垂直型探测器的探测水平,说明其具有良好的光响应和光稳定性,可实现优良的自供能探测。在相同条件下对Cs₃Bi₂I₉薄膜光电探测器进行测试,经紫外光照射后其最大光电流(~0.004 mA)仅为Cs₃Bi₂I₉/BiI₃光电探测器最大光电流的25%,开关比仅为799,响应度计算后为1.4×10⁻³ A/W,探测率仅为1.54×10⁹ Jones。结果表明BiI₃的添加可以有效提升器件在紫外光下的探测性能。

此外,从响应时间来评估BiI₃对Cs₃Bi₂I₉探测器性能的影响,即通过上升时间 τ_r (即为光电流从最大值的10%上升到最大值的90%的时间)和下降时间 τ_d (即为光电流从最大值的90%下降到最大值的10%的时间)两个参数进行评价。如图6所示,Cs₃Bi₂I₉/BiI₃薄膜探测器的上升时间约为34.72 ms,相较于Cs₃Bi₂I₉探测器的上升时间(53.35 ms)缩短了近35%,上升时间明显加快。同样,紫外光下Cs₃Bi₂I₉/BiI₃薄膜探测器的下降时间约为20.63 ms,相较于Cs₃Bi₂I₉探测器缩短了约

37%,说明 BiI₃的添加使 Cs₃Bi₂I₉探测器的响应速度有很大提升。

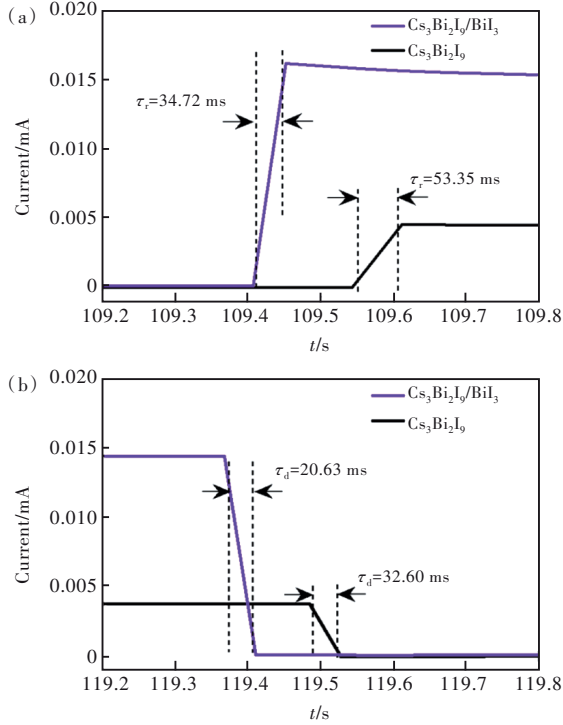


图6 Cs₃Bi₂I₉和Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ PEC探测器在紫外光照射下的上升时间(a)和下降时间(b)

Fig.6 Time rising edge(a) and decaying edge(b) of Cs₃Bi₂I₉ and Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ PEC PD under on/off UV illumination

由于 Cs₃Bi₂I₉的吸收光谱在 500 nm 左右有强烈的吸收,进一步选取绿光作为模拟光源,测试探测器对该波段的探测性能,结果如图 7。相比于其余 BiI₃ 比例引入,Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ PEC 探测器具有较好的光响应。当有绿光照射后,Cs₃Bi₂I₉/BiI₃薄

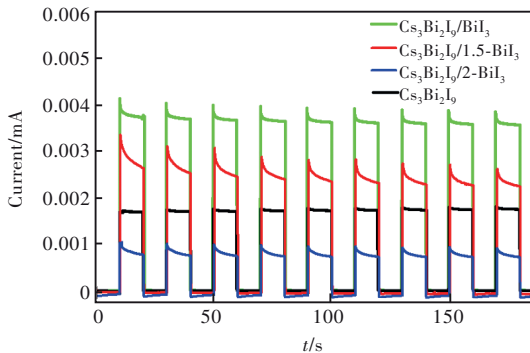


图7 不同比例 BiI₃ 修饰 Cs₃Bi₂I₉ PEC 探测器在开/关绿光下的响应特性曲线

Fig.7 Time dependent current response curves PEC PD based on different ratio of BiI₃ modified Cs₃Bi₂I₉ under on/off green light illumination

膜探测器光电流最大值达到~0.0039 mA,绿光关闭后,光电流迅速衰减且保持约为 3.32×10⁻⁶ mA 的暗电流值。经过反复开/关循环测试后,探测器依旧保持稳定且良好的光响应,经计算得到开关比达到 1 172,光响应度约为 6.9×10⁻⁴ A/W,探测率达到 1.76×10¹⁰ Jones。在相同的条件下对 Cs₃Bi₂I₉探测器进行测试,结果发现在绿光下的最大光电流(~0.0016 mA)仅为上述光电流最大值的 43%,开关比仅为 481,响应度为 2.8×10⁻⁴ A/W,探测率仅为 2.77×10⁸ Jones。由此可见,Cs₃Bi₂I₉光电探测器对绿光同样有稳定的光响应,且 BiI₃ 的加入有效地提升了探测器对绿光的探测性能,可实现循环的自供能探测。

从响应时间方面评估,如图 8 所示,Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 薄膜探测器在绿光下的上升时间为 32.82 ms,相比于 Cs₃Bi₂I₉探测器更快。同时,在绿光下,Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 薄膜探测器的下降时间比 Cs₃Bi₂I₉ 探测器快了 3.18 ms,表明其响应速度有所提升。

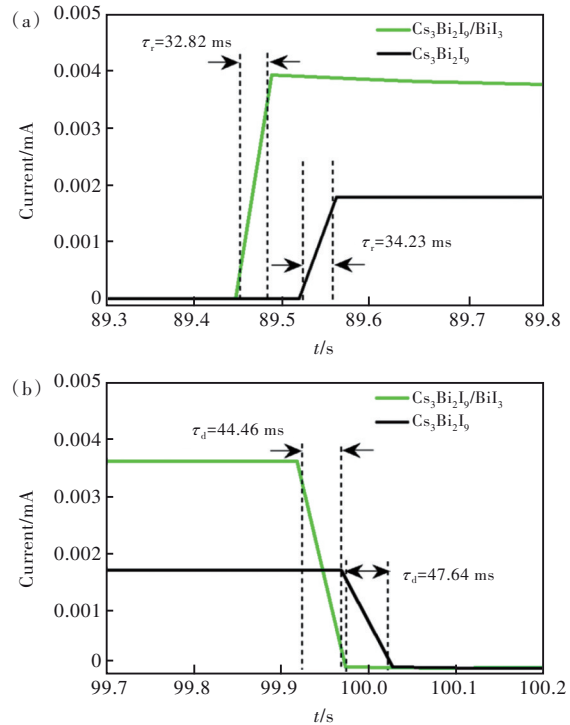


图8 Cs₃Bi₂I₉和Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ PEC探测器在绿光照射下的上升时间(a)和下降时间(b)

Fig.8 Time rising edge(a) and decaying edge(b) of Cs₃Bi₂I₉ and Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ PEC PD under on/off green light illumination

为评估器件在可见光波段的探测性能,对不同比例 BiI₃ 修饰 Cs₃Bi₂I₉ PEC 探测器在红光波段(625 nm, 20 mW/cm²)的响应特性曲线进行测试,

结果如图 9 所示。可以看出,相较于其余比例 BiI₃ 引入, Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ PEC 探测器具有较大的光电流值, 达到约~0.002 6 mA, 将 Cs₃Bi₂I₉ 探测器的光电流提升了 50%, 暗电流依旧维持较低的 7.02×10⁻⁶ mA。经计算得到开关比达到 370, 光响应度约为

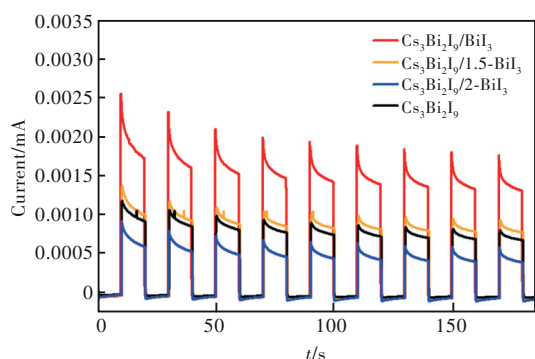


图 9 不同比例 BiI₃ 修饰 Cs₃Bi₂I₉ PEC 探测器在开/关红光下的响应特性曲线

Fig.9 Time dependent current response curves PEC PD based on different ratio of BiI₃ modified Cs₃Bi₂I₉ under on/off red light illumination

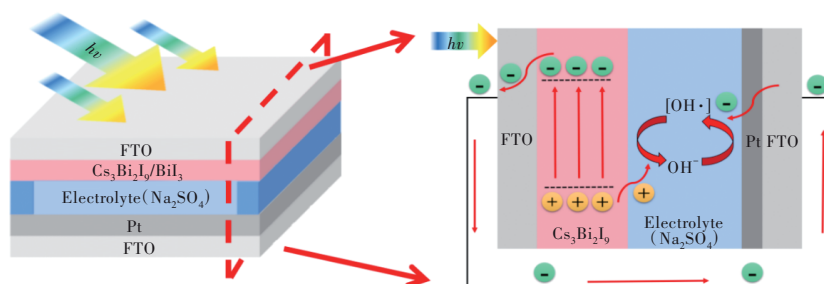


图 10 Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ PEC 探测器结构及工作原理图

Fig.10 Structure and schematic diagram for PEC PD based on Cs₃Bi₂I₉/BiI₃

4 结 论

本文通过溶液法成功制备了 Cs₃Bi₂I₉ 薄膜, 进一步采用 BiI₃ 修饰 Cs₃Bi₂I₉, 制备出 Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 薄膜, 并首次结合 PEC 型器件, 探讨了 BiI₃ 与 Cs₃Bi₂I₉ 的作用关系以及 BiI₃ 的添加对 Cs₃Bi₂I₉ 光电探测性能的影响。结构表征证明添加的 BiI₃ 以第二相形式在 Cs₃Bi₂I₉ 薄膜中存在。形貌观察表明 BiI₃ 附着在六边形 Cs₃Bi₂I₉ 的晶粒上。光学性质表征得出 BiI₃ 的引入增强了 Cs₃Bi₂I₉ 薄膜的光吸收, 且第二相 BiI₃ 对非辐射缺陷的钝化作用减

少了载流子的非辐射复合。光电探测性能结果表明, 相比于 Cs₃Bi₂I₉ 探测器, Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 探测器对紫外光和可见光波段的探测能力明显增强, 器件开关比、响应度、探测率以及响应速度均明显提升, 说明通过添加第二相 BiI₃ 修饰可以提升 Cs₃Bi₂I₉ 探测器的探测性能, 实现高效紫外-可见光波段的自供能光电探测。

Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 薄膜 PEC 探测器结构及工作原理如图 10 所示, 由含有 Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 薄膜的光阳极、对电极以及两者之间密封的电解液 (Na₂SO₄ 水溶液) 构成。外界光源照射探测器的光阳极时, 当入射光子能量大于 Cs₃Bi₂I₉ 的带隙宽度时, Cs₃Bi₂I₉ 价带电子吸收光子能量跃迁到导带, 并在价带留下空穴, 由此形成光生电子空穴对。同时由于 Cs₃Bi₂I₉ 薄膜与 Na₂SO₄ 电解液的固液接触界面处形成肖脱基势垒带来的内建电场, 能够有效地分离光生电子空穴对。一方面, 分离的光生空穴捕获电解液中的 OH⁻ 氧化生成 [OH·]; 另一方面, 分离的光生电子扩散到光阳极一侧的 FTO, 并通过外电路回到对电极一侧, 在电解液与对电极的界面处, 与扩散来的 [OH·] 反应还原生成 OH⁻。由此电解质可以实现循环再生, 形成闭合回路, 器件可以在自供能状态下实现反复工作。

少了载流子的非辐射复合。光电探测性能结果表明, 相比于 Cs₃Bi₂I₉ 探测器, Cs₃Bi₂I₉/BiI₃ 探测器对紫外光和可见光波段的探测能力明显增强, 器件开关比、响应度、探测率以及响应速度均明显提升, 说明通过添加第二相 BiI₃ 修饰可以提升 Cs₃Bi₂I₉ 探测器的探测性能, 实现高效紫外-可见光波段的自供能光电探测。

本文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.20230063>。

参 考 文 献:

[1] GUAN H Y, MAO G J, ZHONG T Y, *et al.* A self-powered UV photodetector based on the hydrovoltaic and photoelectric

- coupling properties of ZnO nanowire arrays [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 867: 159073-1-8.
- [2] YANG L, TSAI W L, LI C S, *et al.* High-quality conformal homogeneous all-vacuum deposited CsPbCl₃ thin films and their UV photodiode applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(50): 47054-47062.
- [3] LI W J, LIU Y J, GAO Y X, *et al.* Tunneling-assisted highly sensitive and stable lead-free Cs₃Bi₂I₉ perovskite photodetectors for diffuse reflection imaging [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(3): 1008-1013.
- [4] ISMAIL R A, ALWAN A M, AHMED A S. Preparation and characteristics study of nano-porous silicon UV photodetector [J]. *Appl. Nanosc.*, 2017, 7(1-2): 9-15.
- [5] HU W, CONG H, HUANG W, *et al.* Germanium/perovskite heterostructure for high-performance and broadband photodetector from visible to infrared telecommunication band [J]. *Light Sci. Appl.*, 2019, 8: 106-1-10.
- [6] 方向明, 容萍, 任帅, 等. g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合材料宽光谱光电探测器制备及其性能研究 [J]. *光子学报*, 2022, 51(2): 0251216-1-7.
- FANG X M, RONG P, REN S, *et al.* Preparation and performance of g-C₃N₄/Bi₂S₃ composite broad-band photodetector [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2022, 51(2): 0251216-1-7. (in Chinese)
- [7] LEE Y H, SONG I, KIM S H, *et al.* Perovskite granular wire photodetectors with ultrahigh photodetectivity [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(32): 2002357-1-10.
- [8] KHAZAEI M, SARDASHTI K, SUN J P, *et al.* A versatile thin-film deposition method for multidimensional semiconducting bismuth halides [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(10): 3538-3544.
- [9] ZHANG Y J, PATHAK R, ZHENG D P, *et al.* Synthesis of cesium bismuth iodide perovskite using toluene as anti-solvent with higher photocurrent response [J]. *Mater. Lett.*, 2022, 310: 131514-1-4.
- [10] PARK B W, PHILIPPE B, ZHANG X L, *et al.* Bismuth based hybrid perovskites A₃Bi₂I₉ (a: methylammonium or cesium) for solar cell application [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(43): 6806-6813.
- [11] BAI F, HU Y H, HU Y Q, *et al.* Lead-free, air-stable ultrathin Cs₃Bi₂I₉ perovskite nanosheets for solar cells [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2018, 184: 15-21.
- [12] ZHANG Y X, LIU Y C, XU Z, *et al.* Nucleation-controlled growth of superior lead-free perovskite Cs₃Bi₂I₉ single-crystals for high-performance X-ray detection [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 2304-1-11.
- [13] WANG J H, LI Y, MA L, *et al.* Air-stabilized lead-free hexagonal Cs₃Bi₂I₉ nanocrystals for ultrahigh-performance optical detection [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(30): 2203072.
- [14] LI L J, YE G, LUO T Y, *et al.* Centimeter-sized stable zero-dimensional Cs₃Bi₂I₉ single crystal for mid-infrared lead-free perovskite photodetector [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2022, 126(7): 3646-3652.
- [15] GHOSH B, WU B, MULMUDI H K, *et al.* Limitations of Cs₃Bi₂I₉ as lead-free photovoltaic absorber materials [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(41): 35000-35007.
- [16] WU T, WANG D Z, LU Y, *et al.* Multifunctional perylenediimide-based cathode interfacial materials for high-performance inverted perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, 4(12): 13657-13665.
- [17] WU T, WANG D Z, JIANG X J, *et al.* Molecular regulation of perylenediimide and fluorene-based cathode interfacial materials for efficient inverted perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, 9(28): 2200923-1-9.
- [18] BOOPATHI K M, RAMAN S, MOHANRAMAN R, *et al.* Solution-processable bismuth iodide nanosheets as hole transport layers for organic solar cells [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2014, 121: 35-41.
- [19] JOHANSSON M B, ZHU H M, JOHANSSON E M J. Extended photo-conversion spectrum in low-toxic bismuth halide perovskite solar cells [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(17): 3467-3471.
- [20] ZHANG H J, XU Y D, SUN Q H, *et al.* Lead free halide perovskite Cs₃Bi₂I₉ bulk crystals grown by a low temperature solution method [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(34): 4935-4941.



韩鹏(1999-),男,黑龙江佳木斯人,硕士研究生,2021年于哈尔滨工程大学获得学士学位,主要从事钙钛矿材料与光电器件的研究。

E-mail: hithp2022@163.com



张勇(1980-),男,河南周口人,博士,教授,博士生导师,2007年于华南理工大学获得博士学位,主要从事有机光电材料与器件的研究。

E-mail: yongzhang@hit.edu.cn