

文章编号: 1000-7032(2024)02-0195-09

基于模板剥离法制备高性能钙钛矿单晶薄膜光电探测器

单东明, 张瀚文, 张庆文, 张 虎, 丁 然*

(吉林大学 电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 近年来, 杂化钙钛矿半导体材料由于其带隙可调、吸收系数高、载流子迁移率高、成本低廉等诸多优点, 在光电器件领域备受青睐, 如太阳能电池、电致发光器件、光电探测器等。其中, 钙钛矿单晶薄膜因其无晶界、杂质和缺陷含量低等特点, 展现出更为优异的光学、电学特性, 成为制备高性能光电器件的理想材料体系。然而, 钙钛矿单晶薄膜常采用空间限域法直接生长空穴传输层上, 不可避免地将导致界面缺陷和载流子层间输运等问题, 严重制约了钙钛矿单晶薄膜光电探测器的性能。为此, 本文通过引入模板剥离法工艺技术, 在钙钛矿单晶薄膜两侧分别蒸镀功能层材料, 制备了结构为 Cu/BCP/C₆₀/MAPbBr₃/MoO₃/Ag 的钙钛矿单晶薄膜光电探测器。基于模板剥离法, 两侧蒸镀的功能层与钙钛矿单晶薄膜接触紧密, 将有效改善载流子的注入和传输; 同时, 优化的器件结构以及考虑能带匹配等因素可实现高灵敏、响应快速的钙钛矿单晶薄膜光电探测器。改进后器件的开关比高达 3.1×10^3 , 响应度可达 7.15 A/W, 探测率为 5.39×10^{12} Jones, 外量子效率达到 1794%。该工作为进一步改善和提升钙钛矿单晶薄膜光电探测器的探测性能提供了一种可行性技术方案。

关键词: 杂化钙钛矿半导体材料; 钙钛矿单晶薄膜; 模板剥离法; 光电探测器

中图分类号: O482.31; TN304

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230271

Template Stripping Method for High-performance Perovskite Single-crystalline Thin-film Photodetectors

SHAN Dongming, ZHANG Hanwen, ZHANG Qingwen, ZHANG Hu, DING Ran*

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Author, E-mail: dingran@jlu.edu.cn

Abstract: Hybrid perovskite semiconductors have attracted enormous interest in the field of optoelectronic devices for creating high-performance solar cells, light-emitting diodes, and photodetectors owing to their tunable narrow band gap, high optical absorption, high charge-carrier mobility, and low cost, etc. Among them, perovskite single-crystalline thin-films show greater promise as an ideal matrix for optoelectronic applications because of their absence of grain boundaries, lower impurity, and lower defect densities. The space-confined method was usually used for the growth of perovskite single-crystalline thin-films, where a polymer hole-transport layer was employed to accelerate the ion diffusion. However, this solution-processed method will inevitably bring in the interfacial defects and induce poor charge-carrier injection between the perovskite single-crystalline thin-film and hole-transport layer. Herein, we introduced the template stripping method to solve this problem that enables direct thermal-deposition onto two sides of the perovskite single-crystalline thin-film. A novel perovskite single-crystalline thin-film photodetector can be constructed by a device structure of Cu/BCP/C₆₀/MAPbBr₃/MoO₃/Ag. Then, an ultrasensitive and fast perovskite single-crystalline thin-film photodetector can be realized with an on-off ratio of 3.1×10^3 , a responsivity up to 7.15 A/W, a detectivity of 5.39×10^{12} Jones, and an external quantum efficiency of 1794%, due to the optimal device structure and improved charge-carrier transport. These results indicate that the template stripping method provides a feasible

收稿日期: 2023-11-02; 修订日期: 2023-11-14

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目(2022YFB3607500); 国家自然科学基金(62274076)

Supported by National Key Research and Development Program of China(2022YFB3607500); National Natural Science Foundation of China(62274076)

approach to further improve the performance of perovskite single-crystal photodetectors.

Key words: hybrid perovskite semiconductors; perovskite single-crystalline thin-films; template stripping method; photodetectors

目前,商用光电探测器主要基于传统无机半导体材料体系,它具有体积小、工作电压低、易于片上集成等优点,被广泛制成 CMOS 成像传感器应用于数码相机和智能手机等高端电子产品。近年来,可溶液法加工制备的新型半导体材料,如有机半导体、量子点半导体等,受到人们越来越多的关注,其可用于替代传统无机半导体材料,满足在柔性基板上制备柔性可拉伸的光电子器件^[1-3]。然而,该类材料虽然能实现高灵敏度的光电探测器,但依然受材料自身载流子迁移率低等因素制约,严重影响器件的光电探测响应速度,急需探索 and 开发新的可替代材料。为此,新型杂化钙钛矿半导体材料(Hybrid perovskite semiconductors)进入人们的视线,因其带隙可调、吸收系数高、载流子迁移率高、成本低廉等诸多优点,在光电器件领域备受青睐,如太阳能电池、电致发光器件、光电探测器等^[4-9]。经过短短十几年的发展和深入研究,钙钛矿材料在光电探测器研究领域展现出巨大的应用潜力,尤其是在高灵敏度和快探测响应等性能方面,报道的最低可探测光强度低于亚 pW/cm^2 量级,最快响应速度可达亚纳秒尺度^[10-11]。近些年,虽然钙钛矿光电探测器得到了长足的发展,但大多数器件有源层依然以钙钛矿多晶薄膜材料为主,其中存在大量的晶界、杂质和缺陷态等,严重限制了钙钛矿光电探测器性能的进一步提升^[12]。

研究表明,钙钛矿单晶材料具有无晶界、杂质和缺陷含量低等特点,展现出更为优异的光学和电学特性,成为制备高性能光电器件的理想材料体系^[13-15]。其中,钙钛矿单晶无孔洞和无晶界的特点可有效减少器件内的漏电流,从而提高器件抗噪声能力,进一步提升器件的探测灵敏度。其次,钙钛矿单晶具有更高的载流子迁移率和更长的激子扩散距离,使载流子在器件有源层内具有更长的寿命,可有效提高器件对于强光的探测响应。钙钛矿单晶材料主要包括单晶块体和单晶薄膜两种,单晶块体由于厚度过大,导致制备的光电探测器出现灵敏度低、响应速度慢的问题。对于钙钛矿单晶薄膜,常采用空间限域法直接生长在空穴传输层上,在溶液生长环境下将不可避免地导致

界面缺陷和形成表面态,单晶薄膜与传输层之间接触问题也将限制载流子层间输运,诸多因素将严重制约钙钛矿单晶光电探测器的性能^[16-24]。为此,本文通过引入模板剥离法工艺技术,可在钙钛矿单晶薄膜两侧分别蒸镀功能层材料,制备结构为 $\text{Cu}/\text{BCP}/\text{C}_{60}/\text{MAPbBr}_3/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ 的钙钛矿单晶薄膜光电探测器。钙钛矿单晶薄膜与两侧功能层接触紧密,将有效改善载流子注入和传输;同时基于优化的器件结构并考虑到器件能带匹配等因素,可实现高灵敏、响应快速的钙钛矿单晶薄膜光电探测器。光电探测器展现出高开关比 3.1×10^3 ,高响应度可达 7.15 A/W ,探测率为 $5.39 \times 10^{12} \text{ Jones}$,外量子效率达到 1794%。该工作为进一步提升钙钛矿单晶光电探测器的性能提供了可行性方案,将有助于推动其面向未来应用化方向发展。

本文采用空间限域法生长大尺寸高质量钙钛矿单晶薄膜^[25-27]。首先,利用十八烷基三氯硅烷(OTS)修饰带氧化层的硅片衬底,经过 OTS 处理后的硅片衬底表面展现出较低的表面能,具有良好的疏水特性,将有助于加速前驱体溶液内的离子扩散,利于钙钛矿单晶薄膜沿水平方向均匀、连续生长。然后配置浓度为 1 mol/L 的 MAPbBr_3 前驱体溶液,将 MABr 和 PbBr_2 按 1:1 的比例加入二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,经过均匀搅拌后溶质完全溶解。再利用两片 OTS 修饰过的硅片衬底面相对构成限域空间结构,将前驱液滴加在限域空间边缘,借助毛细力扩散进入限域空间内。之后,将其转移到定制的夹具内,如图 1(a)所示,并置于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热台上,持续加热约 24 h。

利用该生长方法可获得大尺寸高质量的 MAPbBr_3 单晶薄膜,其水平尺寸可达几个毫米见方,通过在夹具上放置 0.5 kg 重量的砝码,用以控制硅片衬底上施加的压力,可有效控制钙钛矿单晶薄膜的厚度。图 1(b)、(c)为 MAPbBr_3 单晶薄膜的光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)照片,从图中可以观察到晶体表面光滑平整,没有明显晶界、孔洞等,证明获得的钙钛矿单晶薄膜质量好。同时,利用台阶仪和原子力显微镜(AFM)进一步确定钙钛矿单晶薄膜的厚度和表面粗糙度

(RMS),测量制备的MAPbBr₃单晶薄膜厚度在2 μm尺度范围,粗糙度约为0.44 nm,如图1(d)、(e)所示。为进一步揭示其光学特性,测得钙钛矿单晶薄膜的光致发光(PL)光谱和紫外-可见(UV-

Vis)吸收光谱,如图1(f)所示。根据测量的光谱发现MAPbBr₃单晶薄膜的吸收边在550 nm位置,同时荧光峰位置也处在550 nm,这与之前的文献报道相符^[28]。

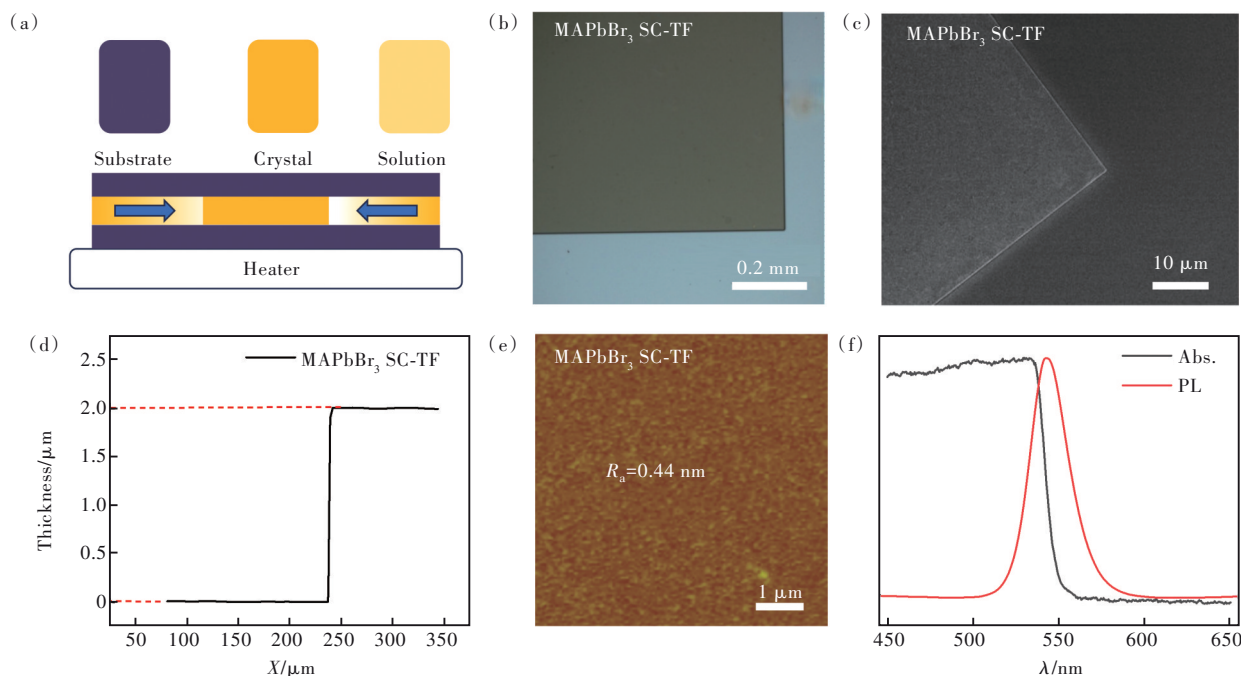


图1 (a)MAPbBr₃单晶薄膜生长示意图;(b)MAPbBr₃单晶薄膜光学显微镜照片;(c)MAPbBr₃单晶薄膜扫描电子显微镜照片;(d)台阶仪测得的MAPbBr₃单晶薄膜厚度;(e)MAPbBr₃单晶薄膜原子力显微镜照片;(f)MAPbBr₃单晶薄膜紫外-可见吸收光谱和荧光光谱

Fig.1 (a) Schematic diagram of growth process of MAPbBr₃ single-crystalline thin-film (SC-TF). Top-view optical (b) and SEM (c) images of MAPbBr₃ single-crystalline thin-film. (d) Thickness of MAPbBr₃ single crystals acquired by Surface Profiler. (e) AFM images of MAPbBr₃ single-crystalline thin-film. (f) UV-Vis absorption and PL spectra of MAPbBr₃ single-crystalline thin-film

进一步分析MAPbBr₃单晶薄膜的电学特性,基于空间电荷限制电流测试法(SCLC),表征钙钛矿单晶薄膜的缺陷态密度和载流子迁移率。我们利用逆温结晶法合成MAPbBr₃单晶块体^[29]。将2 mL浓度为1 mol/L的MAPbBr₃前驱体溶液倒入体积为5 mL的密闭玻璃瓶中,然后将其移至60 °C的热台上,随着热台温度的上升,逐渐有MAPbBr₃籽晶析出,随着籽晶长大最终得到尺寸合适、厚度约为1 mm的MAPbBr₃单晶块体。然后,通过在MAPbBr₃单晶薄膜和单晶块体的两侧蒸镀50 nm厚度的金电极,构成三明治结构的单空穴器件用于SCLC测试。图2(a)、(b)为暗场条件下,钙钛矿单晶薄膜和块体的电流-电压(*I-V*)特性曲线,利用如下两个公式可以计算和确定缺陷态密度(n_{traps})和空穴迁移率(μ_h):

$$n_{\text{traps}} = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 V_{\text{TFL}}}{ed^2}, \quad (1)$$

$$\mu_h = \frac{9 \times J \times d^3}{8\varepsilon_r \varepsilon_0 v^2}, \quad (2)$$

其中, d 为单晶厚度, e 为电子电荷, ε_r 为MAPbBr₃的相对介电常数(报道的 ε_r 为25.5), ε_0 为真空介电常数, V_{TFL} 为阈值电压, J 代表测得的电流密度。经过观察确定MAPbBr₃单晶薄膜和块体的 V_{TFL} 分别为0.11 V和3.81 V。根据公式(1)计算得到MAPbBr₃单晶薄膜的缺陷态密度仅为 $2.97 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$,这一数值略低于单晶块体($4.28 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$),远低于报道的多晶薄膜的缺陷态密度($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$),证明我们生长的单晶薄膜具有较高的结晶质量。根据公式(2)确定MAPbBr₃单晶薄膜的空穴迁移率为 $17 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,单晶块体仅为 $0.84 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。MAPbBr₃单晶薄膜展现出较低的缺陷态密度和较高的载流子迁移率,将有助于载流子向电极方向输运,提高钙钛矿光电探测器的探测性能。

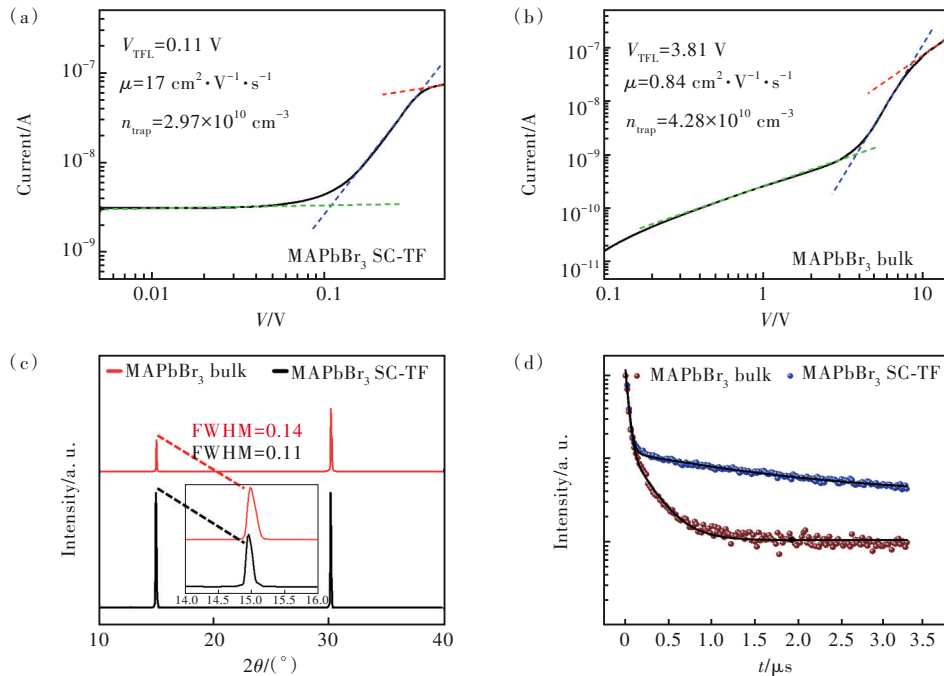


图2 MAPbBr₃单晶薄膜(a)和单晶块体(b)电流-电压特性曲线;(c)对比MAPbBr₃单晶薄膜和单晶块体的XRD衍射图;(d)对比MAPbBr₃单晶薄膜和单晶块体的时间分辨光致发光谱

Fig.2 Current-voltage(*I-V*) curves obtained from MAPbBr₃ SC-TF(a) and bulk single crystal(b). (c)XRD patterns of MAPbBr₃ SC-TF and bulk single crystal. (d)Time-resolved photoluminescence spectra of MAPbBr₃ SC-TF and bulk single crystal

为进一步验证钙钛矿单晶薄膜的结晶质量,对比分析了单晶薄膜和单晶块体的X射线衍射(XRD)谱,如图2(c)所示。在 $10^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 范围内,存在两个明显且尖锐的衍射峰,峰值位置完全一致,分别为(100)和(200)晶面。从图2(c)附图中观测(100)晶面的衍射峰,单晶薄膜的半高峰宽仅为 0.11° ,而单晶块体的半高峰宽稍大为 0.14° 。这一明显差异表明MAPbBr₃单晶薄膜的结晶质量要略好于单晶块体。另外,测量单晶薄膜和单晶块体的时间分辨光致发光(TRPL)光谱,通过双指数拟合衰减曲线,可以计算晶体材料的寿命(τ),如图2(d)所示。单晶薄膜的寿命时间为 $1.59 \mu\text{s}$,而单晶块体的寿命非常短,仅为 $0.24 \mu\text{s}$,验证了MAPbBr₃单晶薄膜缺陷态更低,激子寿命表现得更长。

之后,通过引入模板剥离法工艺技术制备MAPbBr₃单晶薄膜光电探测器,图3(a)简要介绍了器件的制备流程^[9]。MAPbBr₃单晶薄膜生长在OTS处理过的硅衬底表面,疏水性导致衬底具有较低的表面能,易于单晶薄膜从衬底表面剥离。首先在MAPbBr₃单晶薄膜一侧蒸镀5 nm的MoO₃阳极修饰层,80 nm的银(Ag)电极作为阳极。滴加一滴NOA63光刻胶在器件表面,并用玻璃衬底

盖在器件表面,受毛细力作用光刻胶会沿着玻璃盖板扩散并覆盖整个器件,紫外灯固化后可将整个器件从硅衬底表面剥离;剥离后的Ag电极均匀完整,确保电极具有良好的导电能力。漏出MAPbBr₃单晶薄膜另一侧,再通过金属掩膜蒸镀24 nm的C₆₀作为电子传输层,5 nm的BCP作为阴极修饰层,10 nm的铜(Cu)电极作为阴极,获得了p-i-n结构的钙钛矿单晶薄膜光电探测器,如图3(b)所示。这些功能层材料和电极可以通过热蒸镀的方式沉积在钙钛矿单晶薄膜的两侧表面,确保晶体与功能层之间紧密接触,同时优化器件结构,实现功函数匹配(图3(c)),将有助于实现高效、均匀的载流子传输和注入。图3(d)展示了MAPbBr₃单晶薄膜光电探测器实物图照片,是器件尺寸为 $350 \mu\text{m} \times 350 \mu\text{m}$ 的正方形。

利用高精度半导体分析仪连接高真空探针台可以分析光电探测器的探测性能,根据MAPbBr₃单晶薄膜的吸收光谱,选用520 nm波长的LED作为激发光源。利用可调直流电压源控制和调节LED光源的驱动电压,并借助日本三和(SANWA)公司的LP10袖珍型光功率计确定LED的激发光源强度。如图4(a)所示,分别在暗场和暴露于不同LED光强光照下,测得MAPbBr₃单晶薄膜光电

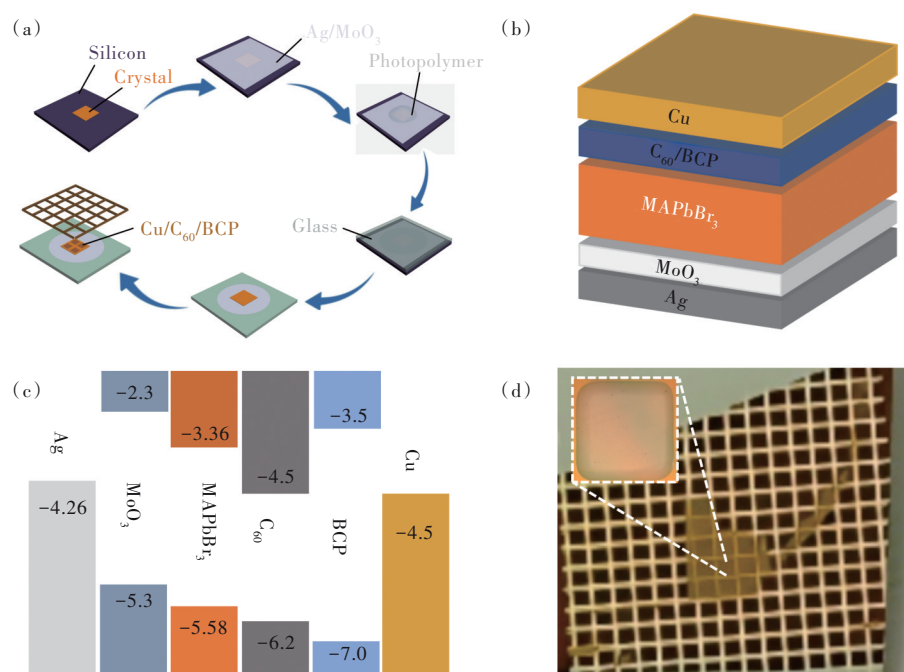


图 3 (a)模板剥离法制备钙钛矿单晶薄膜光电探测器流程图;(b)MAPbBr₃单晶薄膜光电探测器结构示意图;(c)其相关器件的能级图;(d)制备的 MAPbBr₃单晶薄膜光电探测器照片

Fig.3 (a)Schematic diagram of fabrication process of the perovskite SC-TF photodetector based on the template stripping technique. (b)Schematic diagram of the MAPbBr₃ SC-TF photodetector. (c)The corresponding energy band diagram of the MAPbBr₃ SC-TF photodetector. (d)Photograph of the MAPbBr₃ SC-TF photodetector

探测器的电流-电压特性曲线。光电流随入射光强度的增加而显著增加,当偏置电压为 1 V 时,暗电流仅为 0.3 nA,而在光照强度为 3.93 mW/cm² 情况下,光电流可达 956 nA。器件的开关比高达 3.1×10³。另外,对 MAPbBr₃ 单晶薄膜光电探测器进行了周期性光响应分析,同样在 1 V 的偏压和 3.93 mW/cm² 光强下,对器件进行了反复十次光触发循环,如图 4(b)所示。展现的周期光电流响应证明 MAPbBr₃ 单晶薄膜光电探测器具有良好的器件稳定性。

响应度 (Responsivity, R) 是评估光电探测器性能的一个基本参数,其定义为光电探测器产生的光电流密度与入射光功率之比,公式如下^[30-31]:

$$R = \frac{I_{\text{Light}} - I_{\text{Dark}}}{P \times A}, \quad (3)$$

其中, I_{Light} 是光电流, I_{Dark} 是暗电流, P 是入射光强度, A 是有效探测器面积。图 4(c) 显示,在 1 V 偏压、不同入射光强度照射下, MAPbBr₃ 单晶薄膜光电探测器所展现的响应度最高值记录为 7.15 A/W,此时光强为 7.8 μW/cm²。当光强逐渐升高到 3.93 mW/cm² 时,响应度呈现降低趋势,最后达到约 33 mA/W。此外,探测率 (Detectivity, D^*) 和外量

子效率 (External quantum efficiency (EQE), η_{EQE}) 对于光电探测器的性能评估也至关重要,可以通过如下公式计算得出^[24-25]:

$$D^* = \frac{(Af)^{1/2} \times R}{(\bar{i}_n^2)^{1/2}}, \quad (4)$$

$$\eta_{\text{EQE}} = \frac{R\hbar c}{\lambda e}, \quad (5)$$

其中 f 表示频率, e 为电子电荷, \hbar 为普朗克常数, c 为光速, λ 为入射光波长。 $(\bar{i}_n^2)^{1/2}$ 代表 1 Hz 处的噪声电流的均方根值,测量器件在暗场和 1 V 电压驱动下随时间变化的噪声电流,再通过快速傅里叶变换 (FFT) 最终确定均方根数值约为 1.1 × 10⁻¹¹ A·Hz^{-1/2} (见补充文件图 S1)。根据公式 (4)、(5) 计算,当偏压为 1 V 时, D^* 和 EQE 最高值分别为 5.39 × 10¹² Jones (1 Jones = 1 cm·Hz^{1/2}·W⁻¹) 和 1794%。根据测得的响应度、探测率和外量子效率,确定制备的 MAPbBr₃ 单晶薄膜光电探测器展现出高灵敏性。

为了进一步分析单晶薄膜光电探测器的探测性能,我们制备了另外三种不同器件结构的钙钛矿单晶光电探测器作为对比。一种是通过在 MAPbBr₃ 单晶块体的两侧直接蒸镀金 (Au) 电极,

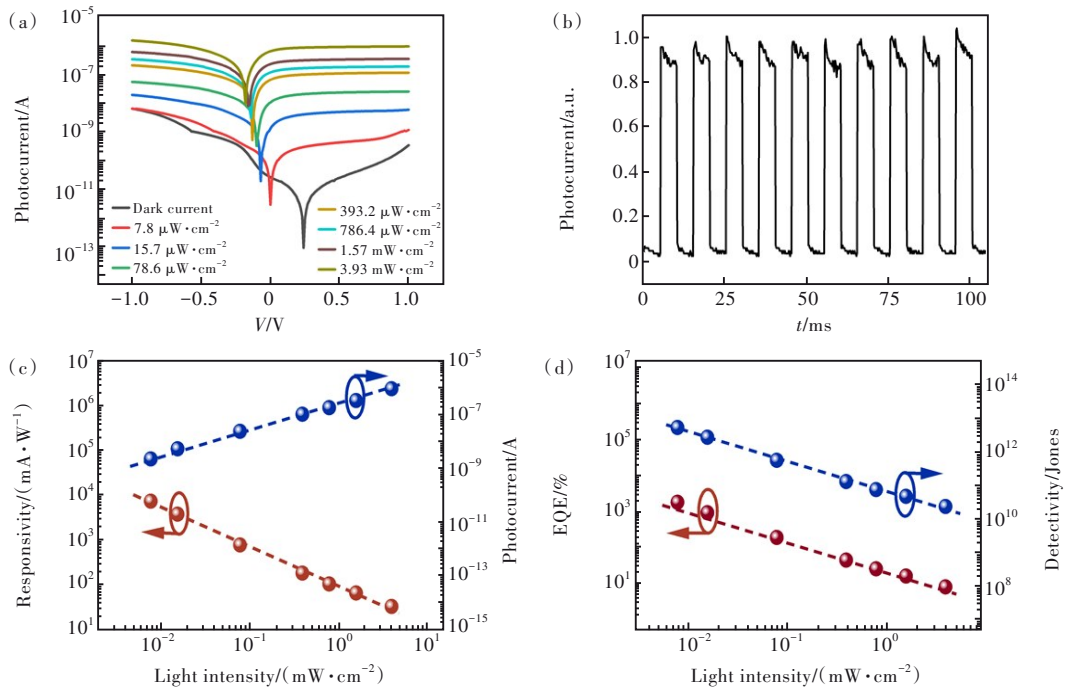


图 4 (a)在 520 nm 波长光照下,不同光强下 MAPbBr₃单晶薄膜光电探测器的电流-电压特性曲线;(b)循环测试 MAPbBr₃单晶薄膜光电探测器的光电响应(在 3.93 mW/cm²的光照强度下,处于 1 V 的偏置电压);(c)偏置电压为 1 V 时 MAPbBr₃单晶薄膜光电探测器随光强变化的光电流和响应度;(d)偏置电压为 1 V 时 MAPbBr₃单晶薄膜光电探测器随光强变化的 EQE 和探测率

Fig.4 (a) Current-voltage curves of MAPbBr₃ SC-TF photodetector performed under the excitation of 520 nm by varying light intensities. (b) Photocurrent response of MAPbBr₃ SC-TF photodetector with several on/off cycles measured at a bias voltage of 1 V and the illumination intensity of 3.93 mW/cm². (c) Photocurrent and responsivity of MAPbBr₃ SC-TF photodetector performed under a bias of 1 V by varying light intensities. (d) The corresponding EQE and detectivity of MAPbBr₃ SC-TF photodetector

制备简单的 MAPbBr₃单晶块体光电探测器;另一种是通过模板剥离法在 MAPbBr₃单晶薄膜两侧分别蒸镀银(Ag)和铜(Cu)电极,制备器件结构为 Cu/MAPbBr₃/Ag 的钙钛矿单晶薄膜光电探测器;再一种是通过在 ITO 玻璃衬底上旋涂 PTAA 聚合物薄膜,然后滴加钙钛矿前驱体溶液,再利用空间限域法直接在 PTAA 上生长 MAPbBr₃单晶薄膜,最后通过金属掩膜依次蒸镀 C₆₀、BCP、Cu 等功能层和电极,构建器件结构为 Cu/BCP/C₆₀/MAPbBr₃/PTAA/ITO 的钙钛矿单晶薄膜光电探测器,PTAA 薄膜同时起到空穴传输层的作用。从图 5(a)中可以发现,模板剥离法制备的 MAPbBr₃单晶薄膜光电探测器(MoO₃)的响应度要明显高于另外三种对比器件。这三种器件的光电探测性能可见补充文件图 S2~S4。同时,MAPbBr₃单晶薄膜光电探测器(MoO₃)的 -3 dB 带宽达到 6 078 Hz,远高于 MAPbBr₃单晶薄膜器件(PTAA)的带宽(2 170 Hz)、MAPbBr₃单晶薄膜器件(Ag-Cu)的带宽(1 561 Hz)和 MAPbBr₃单晶块体器件(bulk)的带

宽(1 078 Hz),如图 5(b)所示。图 5(c)~(f)展示的是四种光电探测器的光电响应时间,MAPbBr₃单晶薄膜光电探测器(MoO₃)探测响应的上升时间为 163.4 μs(数值从 10% 上升到峰值 90% 所需的时间),下降时间为 178.4 μs(从峰值的 90% 下降到 10% 所需的时间)。相比之下,PTAA 器件由于单晶薄膜是通过溶液法直接生长在 PTAA 聚合物薄膜上,由于溶剂的引入,在生长过程中离子与 PTAA 薄膜之间存在相互作用,不可避免地引入缺陷和表面态等,影响载流子层间输运。PTAA 器件光电响应的上升、下降时间则略长,分别为 209 μs 和 323 μs。Ag-Cu 器件为光电导型器件,相比于前两种光电二极管型器件,其光电响应时间则明显增加,分别为 335 μs 和 451 μs。而单晶块体光电探测器由于块体厚度较厚,载流子扩散距离较长,导致光电响应的上升和下降时间也明显增长,分别为 570 μs 和 710 μs。这一结果清楚地表明,模板剥离法制备的 MAPbBr₃单晶薄膜光电探测器(MoO₃)的响应速度更为优异,较大的 -3

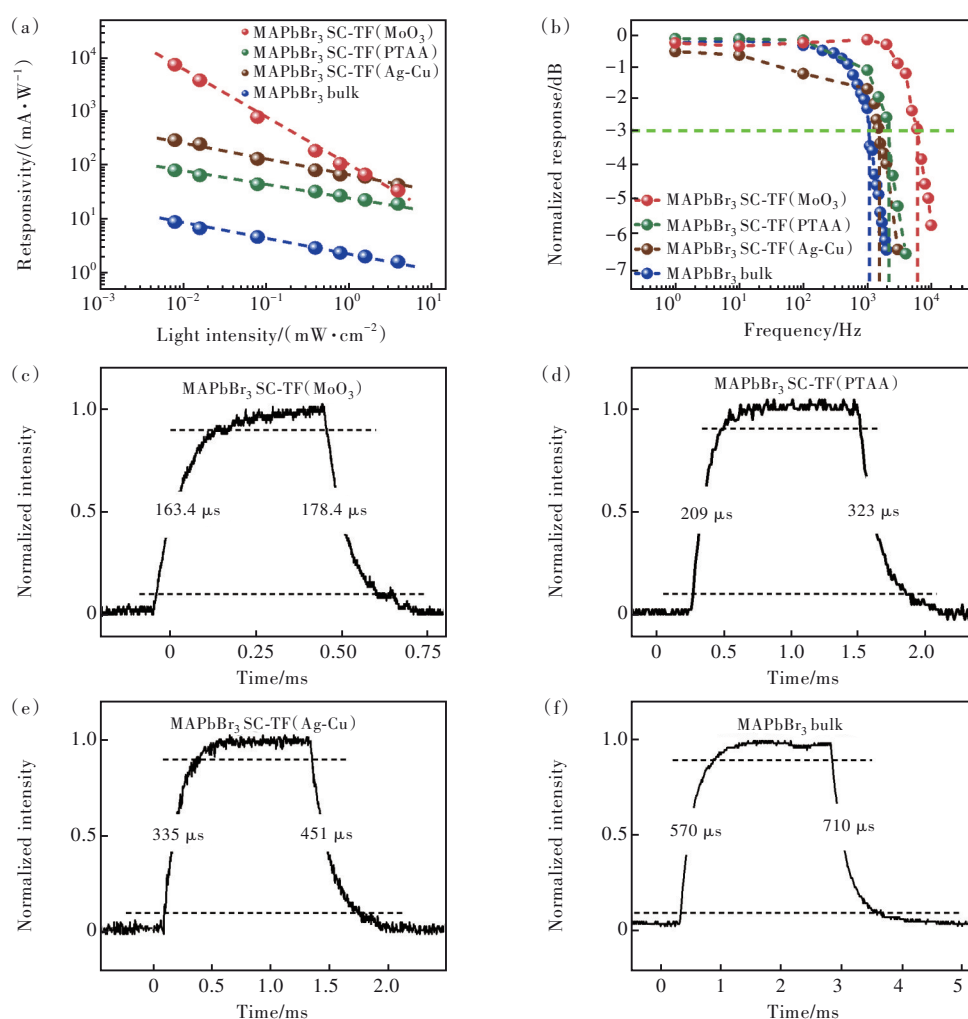


图 5 (a)对比 MAPbBr₃单晶薄膜(MoO₃)、MAPbBr₃单晶薄膜(PTAA)、MAPbBr₃单晶薄膜(Ag-Cu)和 MAPbBr₃单晶块体(bulk)光电探测器的响应率;(b)对比 MAPbBr₃单晶薄膜(MoO₃)、MAPbBr₃单晶薄膜(PTAA)、MAPbBr₃单晶薄膜(Ag-Cu)和 MAPbBr₃单晶块体(bulk)光电探测器在 0 V 偏置下的 -3 dB 带宽图;(c)对比 MAPbBr₃单晶薄膜(MoO₃)(c)、MAPbBr₃单晶薄膜(PTAA)(d)、MAPbBr₃单晶薄膜(Ag-Cu)(e)和 MAPbBr₃单晶块体(bulk)(f)光电探测器的瞬态响应时间

Fig.5 (a) The responsivity of MAPbBr₃ SC-TF (MoO₃), MAPbBr₃ SC-TF (PTAA), MAPbBr₃ SC-TF (Ag-Cu) and bulk single crystal photodetectors at a bias voltage of 1 V by varying the light intensities. (b) The -3 dB bandwidth MAPbBr₃ SC-TF (MoO₃), MAPbBr₃ SC-TF (PTAA), MAPbBr₃ SC-TF (Ag-Cu) and bulk single crystal photodetectors at 0 V bias. Transient response of MAPbBr₃ SC-TF (MoO₃) (c), MAPbBr₃ SC-TF (PTAA) (d), MAPbBr₃ SC-TF (Ag-Cu) (e) and MAPbBr₃ bulk single crystal (f) photodetectors

dB 带宽说明其具有更快的数据提取速率,将有助于提高器件瞬态信号的捕获能力^[28]。

本研究通过空间限域法制备得到厚度为 2 μm 的高质量均匀 MAPbBr₃ 单晶薄膜,然后引入模板剥离法工艺在 MAPbBr₃ 单晶薄膜两侧蒸镀功能层和金属电极材料,制备结构为 Cu/BCP/C₆₀/MAPbBr₃/MoO₃/Ag 的钙钛矿单晶薄膜光电探测器。蒸镀的功能层和金属电极将实现与钙钛矿单晶薄膜紧密接触,确保良好的载流子传输和注入。实现的 MAPbBr₃ 单晶薄膜光电探测器的开关比可达 3.1×10^3 , 响应度可达 7.15 A/W, 探测率最高为 $5.39 \times$

10^{12} Jones, 外量子效率最高可达 1794%。与其他结构的钙钛矿单晶光电探测器相比,模板剥离法制备的钙钛矿单晶薄膜光电探测器展现出更高灵敏度和更快的响应速度。该工作将有助于改进钙钛矿单晶光电探测器的探测性能,解决现有器件所面临的传输层单一和载流子注入等问题,为钙钛矿单晶光电探测器的发展提供了新的思路。

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.20230271>。

参 考 文 献:

- [1] LEI Y S, CHEN Y M, ZHANG R Q, *et al.* A fabrication process for flexible single-crystal perovskite devices [J]. *Nature*, 2020, 583(7818): 790-795.
- [2] ZENG L H, HAN W, REN X Y, *et al.* Uncooled mid-infrared sensing enabled by chip-integrated low-temperature-grown 2D PdTe₂ Dirac semimetal [J]. *Nano Lett.*, 2023, 23(17): 8241-8248.
- [3] WU D, GUO C G, ZENG L H, *et al.* Phase-controlled van Der Waals growth of wafer-scale 2D MoTe₂ layers for integrated high-sensitivity broadband infrared photodetection [J]. *Light Sci. Appl.*, 2023, 12(1): 5.
- [4] LI W G, WANG X D, LIAO J F, *et al.* A laminar MAPbBr₃/MAPbBr_{3-x}I_x graded heterojunction single crystal for enhancing charge extraction and optoelectronic performance [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(19): 5670-5676.
- [5] FU D Y, WU S C, CAO W, *et al.* Interlayer cation engineering to regulate the photoelectric properties of lead bromide Dion-Jacobson hybrid perovskites [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(25): 9613-9620.
- [6] HAN L P, LONG W, ZHANG J Q, *et al.* Exploring Bi³⁺ distribution characteristics of MAPb_xBi_{1-x}Br₃ thin films by space-limited method [J]. *J. Cryst. Growth*, 2020, 537: 125604.
- [7] WANG K H, LI L C, SHELLAIAH M, *et al.* Structural and photophysical properties of methylammonium lead tribromide (MAPbBr₃) single crystals [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 13643.
- [8] CHO N, LI F, TUREDI B, *et al.* Pure crystal orientation and anisotropic charge transport in large-area hybrid perovskite films [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7(1): 13407.
- [9] YU W L, LI F, YU L Y, *et al.* Single crystal hybrid perovskite field-effect transistors [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 5354.
- [10] CHEN L R, WANG H, ZHANG W Q, *et al.* Surface passivation of MAPbBr₃ perovskite single crystals to suppress ion migration and enhance photoelectronic performance [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(8): 10917-10926.
- [11] LI X, LIU C, DING F, *et al.* Ultra-stable and sensitive ultraviolet photodetectors based on monocrystalline perovskite thin films [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(15): 2213360.
- [12] KIM D, YUN J H, LYU M Q, *et al.* Probing facet-dependent surface defects in MAPbI₃ perovskite single crystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(23): 14144-14151.
- [13] SHI D, ADINOLFI V, COMIN R, *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals [J]. *Science*, 2015, 347(6221): 519-522.
- [14] SHEN H X, NAN R H, JIAN Z Y, *et al.* Defect step controlled growth of perovskite MAPbBr₃ single crystal [J]. *J. Mater. Sci.*, 2019, 54(17): 11596-11603.
- [15] SAIDAMINOV M I, HAQUE M A, ALMUTLAQ J, *et al.* Inorganic lead halide perovskite single crystals: phase-selective low-temperature growth, carrier transport properties, and self-powered photodetection [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(2): 1600704.
- [16] GUPTA R, KORUKONDA T B, GUPTA S K, *et al.* Room temperature synthesis of perovskite (MAPbI₃) single crystal by anti-solvent assisted inverse temperature crystallization method [J]. *J. Cryst. Growth*, 2020, 537: 125598.
- [17] LEE L, BAEK J, PARK K S, *et al.* Wafer-scale single-crystal perovskite patterned thin films based on geometrically-confined lateral crystal growth [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 15882.
- [18] LI C Q, CHEN F T, WANG K Y, *et al.* Altering heating area assisted space confined method for growth of large scale and high quality MAPbBr₃ single crystal thin films [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(39): 14580-14589.
- [19] LIU Y C, ZHANG Y X, YANG Z, *et al.* Thinness- and shape-controlled growth for ultrathin single-crystalline perovskite wafers for mass production of superior photoelectronic devices [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(41): 9204-9209.
- [20] NAYAK P K, MOORE D T, WENGER B, *et al.* Mechanism for rapid growth of organic-inorganic halide perovskite crystals [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7(1): 13303.
- [21] SAIDAMINOV M I, ABDELHADY A L, MACULAN G, *et al.* Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth [J]. *Chem. Commun.*, 2015, 51(100): 17658-17661.
- [22] DING R, FENG J, ZHANG X L, *et al.* Fabrication and characterization of organic single crystal-based light-emitting devices with improved contact between the metallic electrodes and crystal [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24(45): 7085-7092.

- [23] YANG Z Q, DENG Y H, ZHANG X W, *et al.* High-performance single-crystalline perovskite thin-film photodetector [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(8): 1704333.
- [24] LIU Y C, SUN J K, YANG Z, *et al.* 20-mm-large single-crystalline formamidinium-perovskite wafer for mass production of integrated photodetectors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(11): 1829-1837.
- [25] CHEN Z L, DONG Q F, LIU Y, *et al.* Thin single crystal perovskite solar cells to harvest below-bandgap light absorption [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 1890.
- [26] HAN L P, LIU C, WU L L, *et al.* Observation of the growth of MAPbBr₃ single-crystalline thin film based on space-limited method [J]. *J. Cryst. Growth*, 2018, 501: 27-33.
- [27] KIM T, CHU Y H, LEE J, *et al.* Confined growth of high-quality single-crystal MAPbBr₃ by inverse temperature crystallization for photovoltaic applications [J]. *Electron. Mater. Lett.*, 2021, 17(4): 347-354.
- [28] FANG H H, ADJOKATSE S, WEI H T, *et al.* Ultrahigh sensitivity of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals to environmental gases [J]. *Sci. Adv.*, 2016, 2(7): e1600534.
- [29] SAIDAMINOV M I, ABDELHADY A L, MURALI B, *et al.* High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6(1): 7586.
- [30] LUAN M Y, SONG J L, WEI X F, *et al.* Controllable growth of bulk cubic-phase CH₃NH₃PbI₃ single crystal with exciting room-temperature stability [J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(28): 5257-5261.
- [31] LIU Y C, YANG Z, CUI D, *et al.* Two-inch-sized perovskite CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) crystals: growth and characterization [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(35): 5176-5183.



单东明(1999-),男,山东临沂人,硕士研究生,2021年于吉林大学获得学士学位,主要从事钙钛矿单晶光电探测器的研究。

E-mail: 1249813420@qq.com



丁然(1988-),男,吉林长春人,博士,教授,博士生导师,2015年于吉林大学获得博士学位,国家高层次青年人才计划入选者,国家重点研发计划青年科学家项目首席科学家,香江学者,主要从事有机/杂化半导体单晶薄膜及其光电器件的研究。

E-mail: dingran@jlu.edu.cn