



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

有机/无机杂化钙钛矿型光电探测器的结构设计和性能研究

作者姓名: 王玉坤

指导教师: 马东阁 研究员 中国科学院长春应用化学研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 高分子化学与物理

培养单位: 中国科学院长春应用化学研究所

2018 年 6 月

**Structure design and performance study of organic/inorganic
hybrid perovskite photodetectors**

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Chemistry and Physics of Polymers**

By

Wang Yukun

Supervisor: Professor Ma Dongge

**Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese
Academy of Sciences**

June 2018

中国科学院大学
研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：王玉坤
日期：2018.5.17

中国科学院大学
学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：王玉坤
日期：2018.5.17

导师签名：马东舒
日期：2018.5.17

摘要

钙钛矿由于具有直接带隙、宽光谱吸收、低激子束缚能、高载流子迁移率、长载流子扩散距离及双极传输等特点，被认为是最有希望成为下一代太阳能电池的原料来源。经过多年的发展，钙钛矿太阳能电池的光电转换效率从最初的 3.8% 提高到 22.1%，并且有望突破 23%，达到无机硅电池的转换效率。除了钙钛矿太阳能电池外，钙钛矿光电探测器在最近几年也得到了研究人员的广泛关注。

本论文开展了钙钛矿光电探测器的结构设计与性能研究，深入剖析了影响钙钛矿探测器件性能的原因，并提出优化和改进方案，制备出了一系列探测性能优良的钙钛矿光电探测器。具体工作如下：

1) 通过优化电子传输层，调节传输层厚度，制备出了探测性能优良的光伏型钙钛矿光电探测器。该器件暗电流在 -0.1 V 时低于 10^{-8} A/cm²，外量子效率超过 86%，光谱响应度超过 0.4 A/W，归一化探测率接近 10^{13} Jones。进一步地，用空穴阻挡层 C₆₀ 替代 PEDOT 制备出了增益型（光电导型）钙钛矿光电探测器，该器件的外量子效率超过 8000%，峰值光谱响应度接近 40 A/W，远大于常见的光伏型钙钛矿光电探测器。

2) 利用 Sn 替换部分 Pb，通过优化 Sn 在钙钛矿中的含量制备出了性能优良的宽光谱响应钙钛矿光电探测器。实验发现，30% 的 Pb 被 Sn 替换后器件可以得到最优的外量子效率和暗电流特性，并且光谱响应拓展到 1000 nm。在纯 Pb 钙钛矿中掺入染料罗丹明 B，由于罗丹明 B 较好的绿光吸收及对钙钛矿晶体结构的破坏作用，制备出红光响应的钙钛矿光电探测器。该器件红光响应的半峰宽约 100 nm，外量子效率约为 10%，光谱响应度为 0.04 A/W，归一化探测率为 4×10^{11} Jones，在 -0.1 V 条件下，暗电流密度为 2.5×10^{-8} A/cm²。

3) 制备出了钙钛矿/PC71BM:PDPP3T 复合光伏型光电探测器。研究表明，钙钛矿的引入对聚合物光电探测器在可见光部分的外量子效率有较大提高，同时器件的暗电流密度下降约 1 个数量级，该器件的归一化探测率和线性度得到了显著提高，分别达到 3×10^{13} Jones 和 112 dB。

关键词: 钙钛矿探测器；增益；宽光谱；窄带；钙钛矿/聚合物集成探测器件

Abstract

Due to the advantages of direct bandgap, wide spectrum absorption, low excitation binding energy, high carrier mobility, long carrier diffusion distance and double pole transmission, perovskite is thought to be the most promising source for the next generation of solar cells. During the past years, the power conversion efficiency of perovskite solar cells has increased from 3.8% to 22.1%, and it is expected to break through 23% to achieve the conversion efficiency of inorganic silicon cells. In addition to perovskite solar cells, perovskite photodetectors have received extensive attention from researchers in recent years.

This thesis focused on the structure design and properties of perovskite photodetectors, deeply analyzed the reasons of affecting the performance of perovskite detectors, proposed optimization and improvement plan, finally, prepared a series of perovskite photodetectors with excellent detection performance. The thesis has been working on the following details:

1. By selecting the electron transport layer and adjusting the thickness of the transmission layer, the photovoltaic type perovskite detectors with excellent detection performance were obtained. For the optimized devices, dark current density was less than 10^{-8} A/cm² at -0.1 V, the external quantum efficiency was over 86%, the spectral response was over 0.4 A/W, and the normalized detectivity was close to 10^{13} Jones. Then by using hole blocking layer C₆₀ instead of PEDOT, we prepared the gain (photoconductive) perovskite detector with the external quantum efficiency more than 8000% and the peak spectral responsivity of the detectors was close to 40 A/W, far more than common photovoltaic perovskite photodetectors.
2. Sn was used to replace some Pb, and by optimizing the content of Sn in perovskite layer, we obtained high performance and wide spectrum response perovskite detectors. It was further proved that 30% Sn had a better effect on broadening the spectral response of perovskite devices (to 1000 nm). After that, we added rhodamine B into perovskite, because this material had excellent green light absorption ability and it had a damage effect on the crystal structure of perovskite, red light perovskite photodetectors was fabricated in the end. The perovskite mixed with dye only responded to red light, and the half peak was

about 100 nm. In this range, the external quantum efficiency was about 10%, the spectral response was about 0.04 A/W, the normalized detectivity is about 4×10^{11} Jones and at -0.1 V the dark current density was about 2.5×10^{-8} A/cm².

3. The perovskite photovoltaic device was prepared by PC71BM as the transmission layer. The conclusion is as follows: perovskite increased external quantum efficiency in the visible light part of the polymer detector, while dark current density of the device dropped about one order of magnitude, which improved the detectivity of the device. Finally, the normalized detectivity and LDR reached 3×10^{13} Jones and 112 dB, respectively.

Key words: perovskite detectors; gain; wide spectrum; narrow band; perovskite/polymer integrated detectors

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 有机光电探测器的概述	2
1.2.1 有机光电探测器的定义	2
1.2.2 有机光电探测器的基本结构	2
1.2.3 有机光电探测器的工作原理	3
1.2.4 有机光电探测器的主要评价参数	4
1.3 有机光电探测器的发展历程	9
1.3.1 有机紫外光电探测器	9
1.3.2 有机可见光电探测器	11
1.3.3 有机近红外光电探测器	12
1.3.4 有机增益探测器	13
1.4 钙钛矿的发展及其在光电器件中的应用	13
1.4.1 钙钛矿的合成方法	14
1.4.2 钙钛矿太阳能电池的发展	15
1.4.3 钙钛矿发光器件的发展	18
1.4.4 钙钛矿激光	20
1.4.5 钙钛矿光电探测器的发展	20
1.5 论文的设计思路与研究内容	26
1.5.1 论文设计思路	26
1.5.2 论文的研究内容	26
第 2 章 具有光伏特性和光电导特性的钙钛矿光电探测器	29
2.1 引言	29
2.2 实验部分	30
2.2.1 实验所用材料	30
2.2.2 器件的制备过程	31
2.3 实验结果与讨论	34
2.4 本章小结	51

第 3 章 具有全光谱响应和窄带(红光)响应的钙钛矿光电探测器	53
3.1 引言	53
3.2 实验部分	54
3.2.1 实验所用材料	54
3.2.2 器件的制备过程	55
3.3 实验结果与讨论	56
3.3.1 理论分析	56
3.3.2 实验过程、结果与讨论	58
3.4 小结	70
第 4 章 钙钛矿插入层对聚合物探测器的影响	71
4.1 引言	71
4.2 实验部分	72
4.2.1 实验所用材料	72
4.2.2 器件制备工艺	73
4.3 实验结果与讨论	73
4.3.1 器件结构与钙钛矿薄膜的表征	73
4.3.2 探测器的参数测试	75
4.3.3 外量子效率提高的机理研究	78
4.3.4 线性度与瞬态光响应	80
4.4 小结	83
第 5 章 工作总结	85
参考文献	87
致 谢	97
作者简历与攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	99

第1章 绪论

1.1 引言

硅、镉汞砷及氮化镓等无机半导体材料制备的光电器件由于具有低噪声、宽带宽、高探测率、大线性范围及快速光电响应等优点而被广泛应用于军事和国民经济等各个领域。然而，这些无机半导体材料构成的器件制备过程极其复杂，价格昂贵弱化了他们的应用潜力。近些年，基于溶液加工的有机半导体材料制备的光电器件，由于具有高的外量子效率、宽的光谱吸收和快速的光响应等优点而受到科研人员的青睐。除了上述提到的优点外，这些材料构成的有机光电器件制备过程非常简单，价格低廉也使得他们具有了替代无机半导体材料应用于光电器件的潜力。

通常我们研究的有机半导体材料制备的器件包括有机发光二极管 (Organic Light Emitting Diodes, OLED)^[1-9]、有机太阳能电池 (Organic Photovoltaic Devices, OPV)^[10-17]、有机薄膜晶体管 (Organic Thin Film Transistors, OTFT)^[18-31]、有机激光器 (Organic Laser)^[32-38]以及有机光电探测器 (Organic Photodetectors, OPV)^[39-51]。这说明有机半导体材料具备广泛的应用前景，而合成适合的有机光电材料对于做出高效率的有机光电器件极其重要。

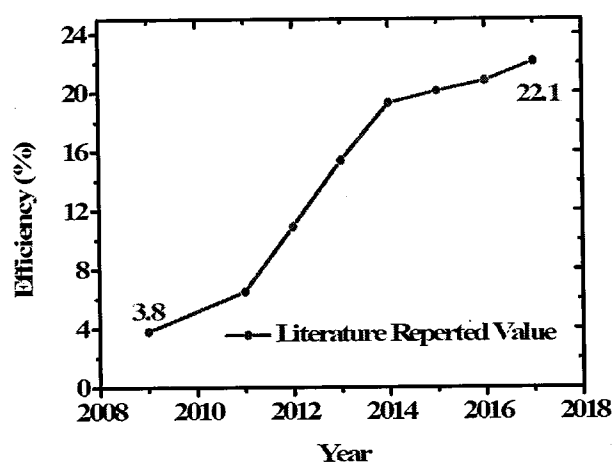


图 1.1 钙钛矿太阳能电池近几年的效率发展曲线^[52-59]

Figure 1.1 The power conversion efficiency curve of perovskite solar cells in recent years^[52-59]

2009 年，有机/无机杂化钙钛矿材料首次被应用于染料敏化太阳能电池，钙

钛矿作为光敏层的有机光电器件之后得到了迅速的发展。如图 1.1 给出了几年以来钙钛矿应用于有机太阳能电池的效率曲线，它的发展速度远远快于以往的任何一类光伏型器件^[52-59]。钙钛矿材料之所以具有如此快速的发展，这要归功于这类材料具有直接带隙、宽光谱吸收、低激子束缚能、高载流子迁移率、长载流子扩散距离以及可双极传输等优点。基于这些优点，钙钛矿材料在光电探测器件上也有了很好的研究。

本章首先对于探测器的基本概念和基本原理进行介绍，并综述有机光电探测器的相关文献，然后系统介绍钙钛矿光伏器件的发展过程，钙钛矿光电探测器的研究近况，最后简要介绍本论文的思路和主要工作。

1.2 有机光电探测器的概述

1.2.1 有机光电探测器的定义

光是一种电磁波，通常是指人眼可以观测到的从 390 nm 到 760 nm 的可见光。广义上的光还包括紫外光、近红外光和远红外光等，这些波长的光是人眼不能识别的，我们可以通过仪器设备等对其进行检测，进而实现摄像、监测和远程控制等功能。

当光入射到器件等表面时，会有一部分光发生反射，一部分吸收，一部分透射过去。对于被器件吸收的光有部分会产生热，还有一部分被材料吸收产生激子。在合适的内建电场或外加电场的作用下，激子被分离成自由的电子和空穴，然后被电极收集，在外电路中形成电流。我们通过检测这些电流，就可以检测入射光的性质。

像这样把光信号转化为电信号的器件称为光电探测器。光信号可以是可见、紫外、近红外、红外、远红外以及其他各种射线等。电信号可以是电压或电流等。本文主要是对可见光和近红外光等进行探测研究。

1.2.2 有机光电探测器的基本结构

有机光电探测器按照光敏层的不同主要分为给体和受体层分开的平面异质结构及给体和受体混合在一起的体异质结构，给体材料可以是小分子或聚合物，受体材料可以是富勒烯或非富勒烯。如图 1.2，器件的阳极通常采用可以导电的氧化铟锡，阴极通常采用金属铝或金银等。

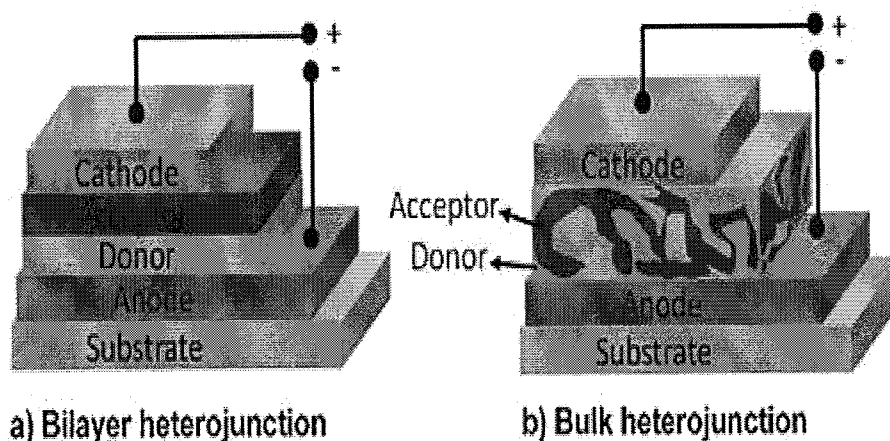


图 1.2 有机光电探测器的结构示意图：平面结构和体异质结构

Figure 1.2 Schematic diagram of organic photodetector: Bilayer heterojunction and Bulk heterojunction

1.2.3 有机光电探测器的工作原理

如图 1.3 所示，光信号通过透明电极被活性层吸收，能量传递给处于基态的电子，如果能量足够大以至于电子能够被激发从 HOMO 能级到达 LUMO 能级这样就在 HOMO 能级中留下空穴，此时电子和空穴没有完全分离二者还有作用，这样形成激子。当激子运动到给受体界面处时，在内建电场的作

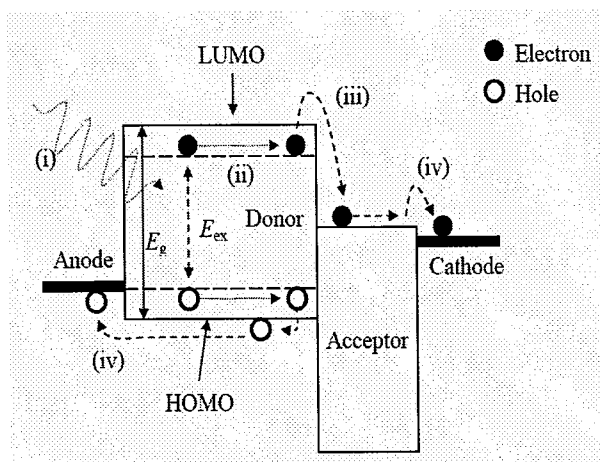


图 1.3 有机光电探测器的工作原理示意图

Figure 1.3 Schematic diagram of working principle of organic photodetectors

下发生激子分离，电子经电子传输层被阴极收集，空穴经空穴传输层被阳极收集。通过以上的介绍可以看出，光电转换的基本过程分为四个步骤：光吸收产生激子、激子扩散到界面处、电荷转移、电荷传输与收集。在光吸收产

生激子的过程中, 光吸收的过程要求材料的吸收系数足够大, 这样有利于产生更多的激子。激子的扩散过程要求材料中缺陷要尽量少, 尽量少的激子被复合。电荷转移时要求内建电场或外加电压足够大使得激子分离, 通常内建电场要求至少 0.3 eV。电荷传输与收集时要求传输层的电子或空穴迁移率足够高, 电极与传输层之间尽量是欧姆接触, 收集载流子时没有阻碍。

1.2.4 有机光电探测器的主要评价参数

1.2.4.1 外量子效率 (External quantum efficiency)

外量子效率简称 EQE, 是指检测到的电子数与入射的光子数的比, 通常这一比值小于 100%, 如图 1.4 (a), 因为我们常见的探测器都是光伏型的。最近, 另一类光电探测器研究较多, 它可以把 EQE 做的远大于 100%, 这类探测器被称为增益型探测器, 示意图如图 1.4 (b)。

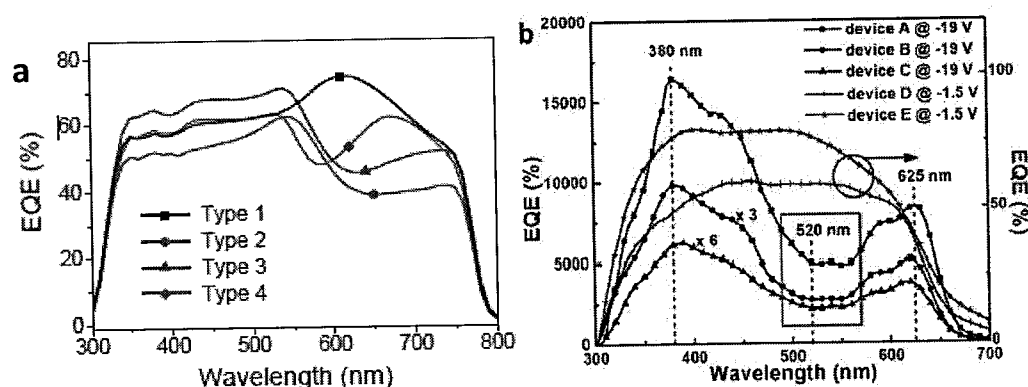


图 1.4 外量子效率示意图, 其中 a)为光伏型探测器 EQE, 通常其值小于 100%, b)为增益型探测器 EQE, 其值远大于 100%

Figure 1.4 Diagram of EQE, where a) is EQE of the photovoltaic detectors, it is usually less than 100%;b) is EQE of the gain detectors, it is usually more than 100%

1.2.4.2 内量子效率 (Internal quantum efficiency)

内量子效率, 简称 IQE, 是指电路中检测到的电子数与器件吸收的单体光子数的比值。与 EQE 不同, IQE 反映的光敏层将所吸收光子转化为电子的能力。

1.2.4.3 暗电流 (Dark current)

暗电流是指在没有光照的条件下因外加电压而流过器件的电流。暗电流产生的噪声为器件的散粒噪声，我们常认为这一噪声是器件的总噪声，这样就可以利用这一参数来计算器件的归一化探测率。我们在测试器件的暗电流时往往要从正向和反向两个方向对器件进行扫描，通过正反方向的暗态电流，我们可以看到器件的整流效果，示意图如图 1.5。

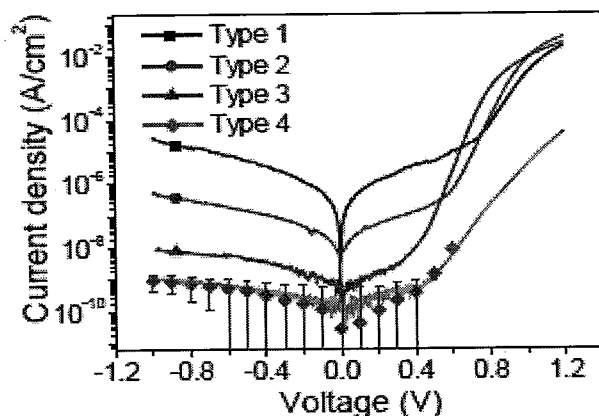


图 1.5 在四种不同器件中暗电流密度随电压变化曲线

Figure 1.5 Dark current density vs voltage based on four kinds of devices

1.2.4.4 响应度 (Responsivity)

响应度是指器件的输出信号与输入光辐射功率的比值。常用 R 来表示，单位为 A/W 。我们在计算光谱响应度时常常用公式如下：

$$R = \frac{EQE \cdot \lambda}{1240} \quad (1.1)$$

其中 λ 的单位是 nm 。对于常见的光伏型光电探测器，器件的光谱响应度大约

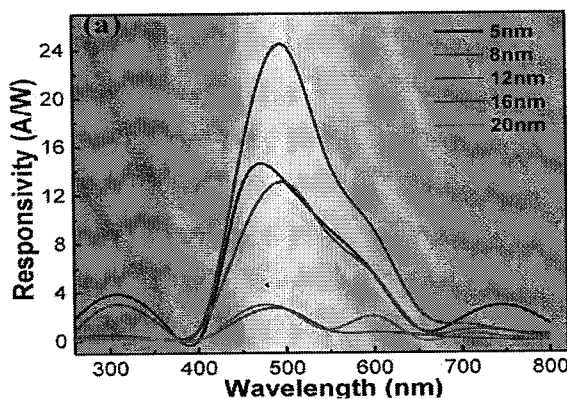


图 1.6 增益型探测器的光谱响应度示意图(大于 1 A/W)

Figure 1.6 Schematic diagram of responsivity of gain detectors (more than 1 A/W)

为 1 A/W，这限制了很多光线较暗条件下对器件的探测，而增益器件的光谱响应度要远大于这一数值。示意图如图 1.6。

1.2.4.5 光谱响应 (Spectral response)

通常，响应度是波长的函数，我们用光谱响应来描述探测器在不同光强照射时响应度随波长的变化。对于一个给定的光电探测器，它只能对特定波长范围进行响应。设计光电探测器时，首先考虑选择能够对探测光产生响应合适的光响应材料。有机半导体以及钙钛矿等材料由碳、氢、氧、硫、氮、铅、氯、溴、碘等基本元素组成，组分与结构的变化导致光响应材料光学与电学性质的多样性，对应材料的吸收光谱也千差万别。可以说，光电探测器可选的材料是海量的。

1.2.4.6 归一化探测率 (Specific detectivity)

探测率是探测器件的重要性能指标，简单理解为器件把信号从噪声中探测出来的能力。常见的定义为等效噪声功率的倒数。为了排除不同器件不同面积等因素的干扰，直接评价探测器的探测能力，我们常用归一化探测率这一参数来表征。归一化探测率用符号 D^* 来表示，计算 D^* 的公式为：

$$D^* = D \times \sqrt{A \times B} \quad (1.2)$$

其中 A 为器件面积， B 为器件的噪声等效带宽，这样计算得到的 D^* 与器件面积和带宽均无关，可以直接评价器件的探测能力。

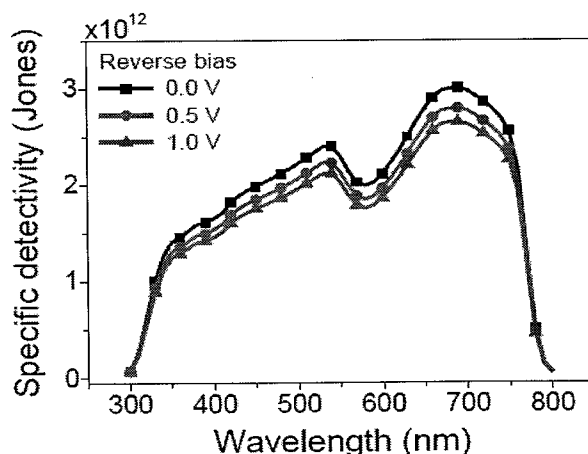


图 1.7 在不同电压下光电探测器的归一化探测率随波长的变化

Figure 1.7 At different voltages detectivity vs wavelength of photodetectors

按照上述方法可以测得带宽，但在实际实验中我们计算起来较为困难。对于以暗电流为主要噪声的探测器，其归一化探测率可以用如下公式：

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2qJ_d}} \quad (1.3)$$

其中 q 为电子电荷，常用值 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ，示意图如图 1.7。

1.2.4.7 线性动态范围 (Linear dynamic range)

在一定范围内，光电探测器的输出电信号与光信号呈线性关系即响应度为恒定值，随着输入光强的增加，响应偏离线性，响应度减小。通常认为，在有机光电探测器中，这种偏离主要由于双分子复合增强引起的。

线性动态范围, 简称 LDR, 是指光电探测器输出信号与输入光强呈线性关系的光强或光电流的数量级范围, 通常用 dB 表示, 实际计算线性动态范围时常用下面的公式求解：

$$\text{LDR} = 20 \log(J_{ph}^*/J_d) \quad (1.4)$$

其中 J_{ph}^* 为输入光强为 1 mW/cm^2 时的光电流密度, J_d 为暗电流密度, 可见通常情况下, 我们所计算的线性度主要由上限 J_{ph}^* 和下限 J_d 决定。

1.2.4.8 响应时间 (Response time)

响应时间是光电探测器的一个非常重要的参数，尤其是对于光纤通信系统。在光纤通信中，光以非常高的速度被导通和关断，光电探测器的响应速度与光信号的变化速率相比应该足够快。类似地，在成像应用中，响应时间

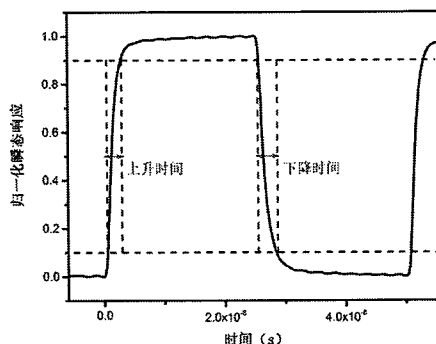


图 1.8 上升时间和下降时间

Figure 1.8 Rising and falling time

越短越好，过长的响应时间容易导致拖尾。

响应时间是描述光电探测器对输入光信号响应快慢的参数，它分为上升时间和下降时间。上升时间定义为响应信号电流由饱和电流的 10% 上升到饱和电流的 90% 所需的时间，下降时间定义为响应信号电流由饱和电流的 90% 下降为饱和电流的 10% 所需的时间。由响应时间的定义可以看出来，载流子的迁移率对器件响应时间具有重要的影响，示意图如图 1.8 所示。

1.2.4.9 频率响应 (Frequency response)

频率响应又称为带宽。通常器件不可能对无限大的频率还有响应。在低频下，输入信号可以被及时响应而随着频率的增加，器件响应的饱和电流开始下降，当这一数值下降到最大值的 $(1/2)^{1/2}$ 时所对应的外加信号频率即为带宽。带宽常用符号 f_{3dB} 来表示。从定义可以看出，器件的带宽与器件电容、迁移率等有关。与电容相关的部分用符号 f_{RC} 表示，与迁移率相关的部分用符号 f_t 表示。三个参数之间关系的数学表达式为：

$$\frac{1}{f_{-3dB}^2} = \frac{1}{f_t^2} + \frac{1}{f_{RC}^2} \quad \text{其中 } f_t = \frac{3.5}{2\pi\tau}, \quad f_{RC} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (1.5)$$

其中 τ 为载流子的渡越时间， RC 为时间几何电容。对于带宽的定性分析，我们常常会忽略其中一个影响因素而考察另一个，这样带宽就有两个定性分析的公式。

1.2.4.10 噪声 (noise)

噪声普遍存在于各种电子元件中，主要包含以下几种噪声：热噪声、散粒噪声、产生复合噪声和 $1/f$ 噪声等。在光电探测器中，我们主要考虑热噪声和散粒噪声。由于噪声电压/电流信号是随机无规律的，其时间平均值为零，因此通常采用方均根值表示。

热噪声是由于载流子的无规律运动产生的噪声，任何高于绝对零度的物体中都存在载流子的无规律运动，进而产生热噪声。通常我们用下面的公式表达热噪声：

$$I_{NT} = (4kBT/R)^{1/2} \quad (1.6)$$

其中， B 为噪声带宽， k 为玻尔兹曼常数， T 为绝对温度。热噪声与频率无关，

属于白噪声。

散粒噪声是指穿越势垒的载流子的随机涨落引起的噪声，它来源于电荷载流子的非连续性。散粒噪声是一个泊松过程，其表达式为：

$$I_{\text{Nsh}} = (2eIB)^{1/2} \quad (1.7)$$

其中 B 为噪声带宽， e 为元电荷量， I 为流过器件的直流分量。光电流与暗电流均产生散粒噪声，在有机/钙钛矿等光伏器件中，测 EQE 时，需要一定的恒定偏光以准确反映器件的工作状态。此时偏光产生的光电流会带来大量的噪声，使得 EQE 测试变得困难。在有机/钙钛矿等光电探测器中，我们更多地考虑暗电流，因为暗电流对于最终的探测率的计算具有重要影响，这时可以不计入射光产生的噪声。需要说明的是散粒噪声也属于白噪声。通过以上的介绍可以知道探测器的噪声主要源于各种噪声的叠加，而我们在工作中往往利用暗电流来表征器件的噪声。

1.2.4.11 其他的参数

除了上述提到的几个重要的参数以外，信噪比、噪声等效功率等由于实验条件的限制在我们实验室并没有进行测试，在此就不一一叙述。

1.3 有机光电探测器的发展历程

经过 20 多年的发展，有机光电探测器已经在探测率、光谱响应等方面实现突破，部分参数已经可以比肩无机光电探测器。下面我们简要介绍各种不同类型的有机光电探测器。

1.3.1 有机紫外光电探测器

通常认为波长在 10 到 390 nm 范围内的光为紫外光，对紫外光的探测具有非常重要的意义，如加密通信、污染检测、水消毒、热源探测和导弹预警等。常用的紫外光探测器是基于无机半导体材料制作，这样的探测器制作成本昂贵，不利用大面积制备。在这里，我们简要介绍主要基于有机光电材料制备的紫外光电探测器。

在有机材料里，想得到高的光电转换效率，载流子须容易从激子中分离出来，而给受体间的电荷转移被认为是可以实现激子分离的常见方式。2005

年, Lin 等人^[60]利用小分子 D2:A2 之间的电荷转移, 制备出了高效的紫外光电探测器, 这一探测器的外量子效率甚至超过了无机 GaN 探测器, 如图 1.9。

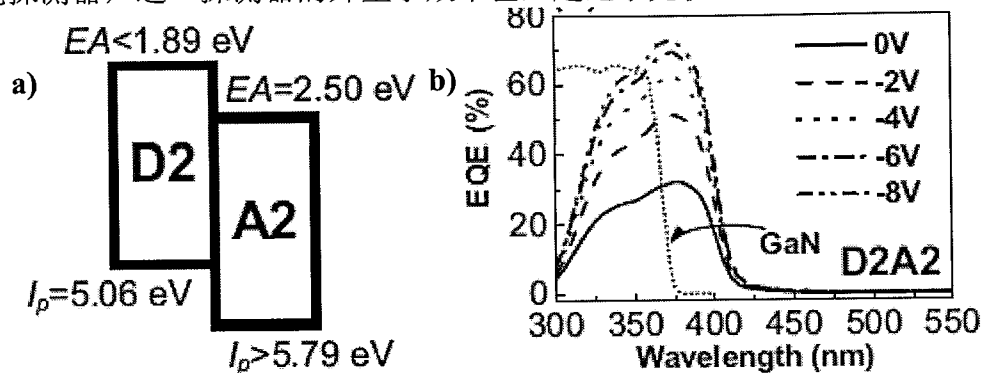


图 1.9 小分子 D2:A2 制备出的紫外光电探测器: a)能级结构; b)在不同电压下, 外量子效率随光波长变化曲线⁶⁰

Figure 1.9 Ultraviolet photodetector by small molecule D2:A2 a)energy level;b) EQE at different voltages⁶⁰

2008 年, Su 等人^[61]利用小分子 m-MTDATA:GaQ3 制备了紫外光电探测器, 器件在 365 nm 的紫外光照射下表现出了超过 300 mA/W 的光谱响应度, 这一发现对于提高探测器的效率具有重要意义。之后, Liu 等人^[62]利用两个 Cu 基磷光分子实现了高光谱响应度的紫外光电探测器, 这一探测器在 365 nm 的紫外光照射下表现出了较高的光响应。最优化的光谱响应度达到 560 mA/W。2016 年, Shao 等人^[64]通过把 mCP-TiO₂ 纳米粒子置于两个电极之间制备出了覆盖整个紫外波段的有机光电探测器, 这一探测器的光谱响应度达到 250 A/W,

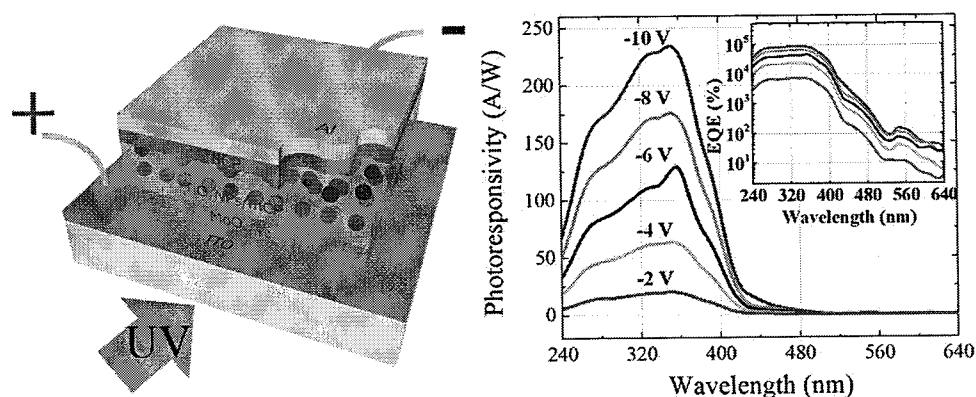


图 1.10 a)器件结构; b)在不同电压下, 光谱响应度随波长变化曲线, 插图为不同电压下, 量子效率随波长变化曲线⁶⁴

Figure 1.10 a) Device structure; b)responsivity vs wavelength, EQE vs wavelength (inset)⁶⁴

远远大于常见的无机硅等材料构成的光电探测器。如图 1.10 所示。

1.3.2 有机可见光电探测器

通过以上的总结可以看出，有机紫外光电探测器主要是基于有机小分子实现的，这是因为多数小分子的禁带宽度较大，常常只能吸收紫外部分能量较高的光子，而对于可见或近红外等光，除了利用小分子作为吸收材料以外，聚合物也是我们经常利用的材料。

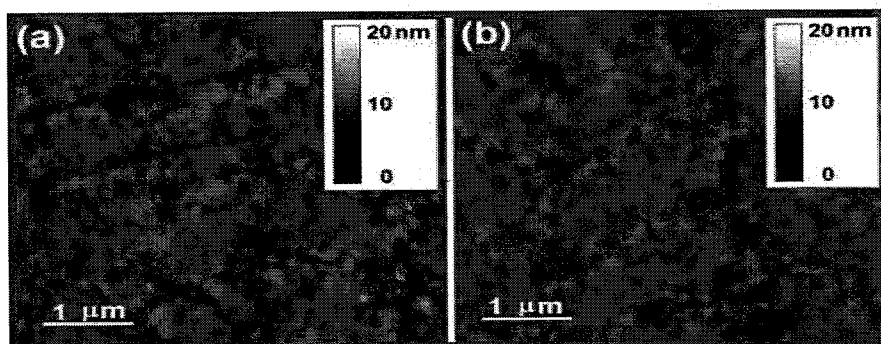


图 1.11 a)未退火的原子力扫描图；b)为退火后的原子力扫描图⁶⁵

Figure 1.11 a) AFM (unannealed); b) AFM (annealed)⁶⁵

2009 年, Friedel 等人^[65]利用对 PEDOT:PSS 进行改性实现了波长接近 700 nm 的可见光的探测, 该文章较系统的研究了 PEDOT: PSS 的旋涂条件、退火条件等对于聚合物光电探测器的影响, 对于未来聚合物光电探测器的研究具有一定的指导意义, 如图 1.11 给出不同退火条件的薄膜表面形貌。

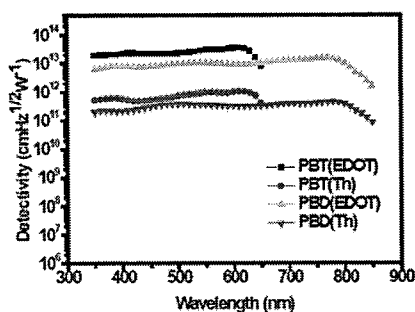


图 1.12 基于四种聚合物探测器的探测率随光波长的变化曲线⁶⁹

Figure 1.12 The detectivity vs wavelength based on four kinds of polymer photodetectorsDark⁶⁹

2011 年, Baierl 等人^[66]利用 P3HT: PCBM 实现了对可见光的探测, 这一

探测器在-4 V 条件下外量子效率超过 70%，值得一提的是该探测器的带宽接近 1 MHz，表现出了较好的应用潜力。2015 年，Zhang 等人^[69]把 EDOT 分子链引入到聚合物中，在维持 EQE 几乎不变的同时，有效的降低了器件的暗态电流密度，这样器件的归一化探测率至少增加了一个数量级，如图 1.12。

1.3.3 有机近红外光电探测器

对光电探测器来说，我们常常不能局限于把波长探测到可见光，我们希望探测的波长越长越好，这就对材料和器件提出了很高的要求。

2009 年，Gong 等人^[70]利用 PDDTT 等高分子材料将光的探测波长拓展至 1450 nm，并且提出了一种利用公式简便计算归一化探测率的方法，最终该器件表现出了可以比肩无机探测器的效率，为未来光电探测器的研发提供了极其重要的参考。2015 年，Zhou 等人^[71]利用高分子 PDPP3T 聚合物结合合适的器件结构，制备出了暗电流密度极低，探测率极高，而响应波长达到 1000 nm 的全光谱响应光电探测器。该器件之所以会取得极低的暗电流密度，原因在于 Poly-TPD 界面材料的引入。该聚合物材料具有极高的 LUMO 能级，可以极大地抑制漏电流的注入，在维持外量子效率基本不变的情况下，提高器件的归一化探测率，如图 1.13 给出了分别以 PEDOT:PSS 和以 Poly-TPD 为界面材料制备的探测器归一化探测率随光波长的变化情况。

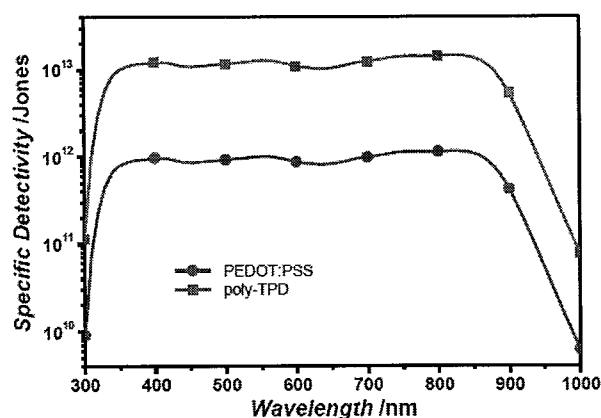


图 1.13 以 PEDOT: PSS 和以 Poly-TPD 为界面制备探测器的归一化探测率随光波长的变化情况

Figure 1.13 Specific Detectivity vs wavelength of photodetectors based on PEDOT:PSS and Poly-TPD

1.3.4 有机增益探测器

2016年,我们组的周小康等人^[75]利用界面材料 ZnO 作为阻挡层,PDPP3T 作为光吸收层,制备出外量子效率达到 10000% 的增益型有机光电探测器。如图 1.14 给出器件结构和不同电压下器件的外量子效率随电压的变化曲线。该增益器件的原理较为复杂,简单描述为:正常情况下 ZnO 薄膜内含有自由电子,当 ZnO 薄膜与空气接触时自由电子会与空气中的氧气吸附在一起。吸附

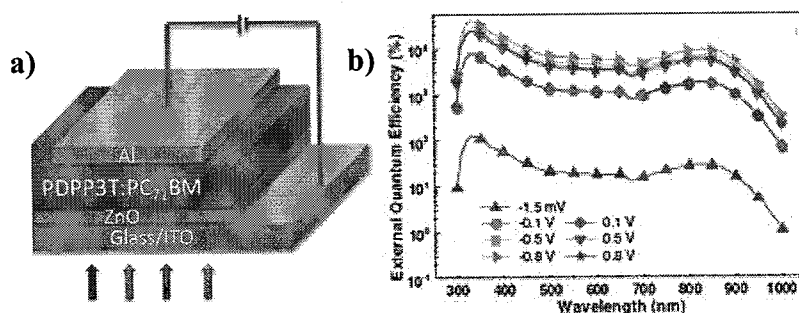


图 1.14 a)器件结构;b)在不同电压下,外量子效率随波长变化曲线⁷⁵

Figure 1.14 a)Device structure;b) EQE vs wavelength at different voltages⁷⁵

后,电子的自由移动受到强烈的限制,此时在器件中 ZnO 与 ITO 电极之间的接触势垒较大,电子不易从电极一侧注入其中,即使用强光照射器件,器件的外量子效率依然较低;器件经紫外光处理后,紫外光的作用在于将氧气从 ZnO 薄膜中脱离出去,这样 ZnO 中的电子就可以自由移动,大量的自由电子聚集在界面处,使得 ITO 与 ZnO 的接触势垒大幅度下降,于是当有光照射器件时,在器件内部产生光生载流子的同时,从 ITO 一侧也会有大量的自由电子注入,进而产生极强的光电导效果。所以该器件表现的状态就是没有紫外光处理,直接测器件的外量子效率,效率较低,而紫外光照射以后再对器件进行测试,器件的外量子效率随着电压的提高迅速增加。

1.4 钙钛矿的发展及其在光电器件中的应用

应用于光电器件中的钙钛矿材料不含钙也不含钛,这类复合化合物的晶体结构与 CaTiO_3 一样为立方体形状故而得名钙钛矿,如图 1.15,给出了钙钛矿的结构示意图。

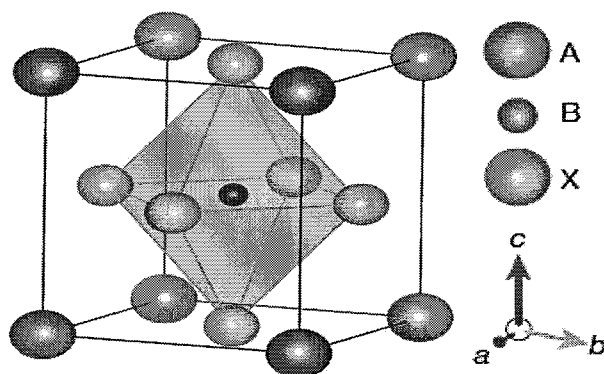


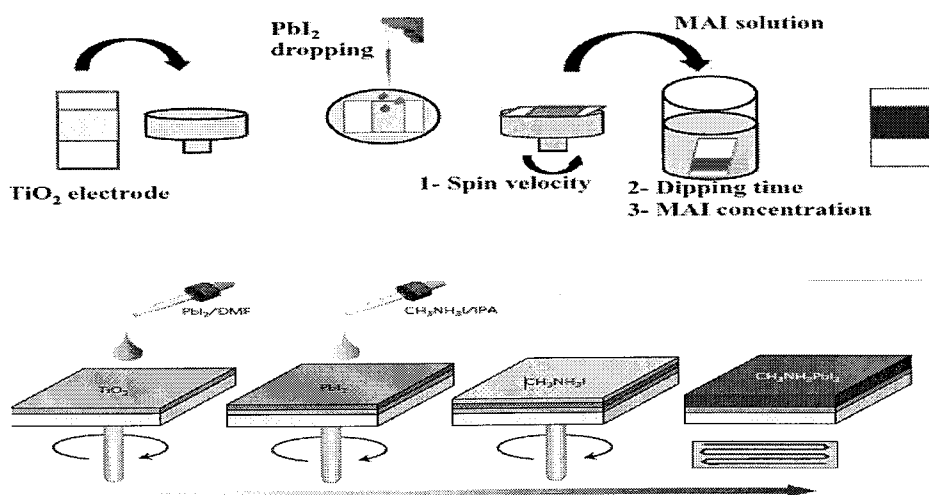
图 1.15 钙钛矿的结构示意图

Figure 1.15 Structure diagram of perovskite

1.4.1 钙钛矿的合成方法

应用于光电器件的钙钛矿通常有两种前驱体通过化合反应构成，这样两种反应物以何种方式接触并发生化学反应是合成钙钛矿的关键。到目前为止，钙钛矿至少有超过八种以上的合成方法，下面我们以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为例简要介绍一下。

一步法^[78]，把 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 按比例混合溶解于 DMF 溶液中，充分混合后滴加到基片上旋涂好钙钛矿薄膜，后高温退火适当时间。两步法^[79-80]，主要有两种方式，第一步旋涂 PbI_2 溶液于基片上，第二步可以直接把旋涂好 PbI_2 的基片浸泡到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液中，适当时间取出基片退火处理；或者第一步旋涂 PbI_2 溶液于基片上，第二步直接在旋涂 PbI_2 的基片上旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ，后退火处理。示意图如图 1.16。

图 1.16 两步法示意图⁷⁹⁻⁸⁰Figure 1.16 Diagram of two step⁷⁹⁻⁸⁰

双源共沉积^[81], 在两个石英槽中分别放置 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, 对两个源加热, 这样两种前驱体分别气化到上方基片处发生化合反应生成钙钛矿。连续气相法^[82], 先气化 PbCl_2 到基底上, 再把 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 气化到基底上, 对基底进行热退火处理。气相辅助液相法^[83], 先在基底上旋涂 PbI_2 , 再把 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 粉末铺在基底上, 对基片退火合成钙钛矿, 气相辅助液相法示意图如图 1.17。

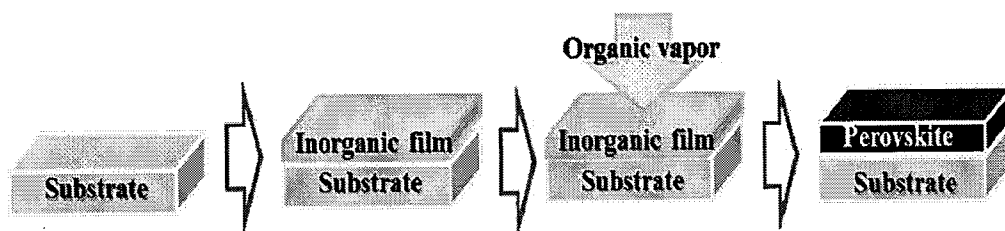


图 1.17 气相辅助液相法示意图⁸³

Figure 1.17 The schematic diagram of vapor-assisted solution-process method⁸³

反溶剂法^[84], 先按照一步法旋涂好钙钛矿前驱体, 后立即把基片放入乙醚溶液中或者在旋涂钙钛矿的过程中滴加乙醚等反溶剂。除了上述提到的方法外, 还有真空制备等方法, 基本原理来源于以上几种方法, 在此就不再赘述。

下面介绍钙钛矿在光伏器件中的发展。

1.4.2 钙钛矿太阳能电池的发展

2009 年, 钙钛矿作为敏化剂首次被应用于染料敏化太阳能电池中, 最终制备出 3.8% 的光电转换效率。2011 年, Im 等人^[86]通过优化钙钛矿颗粒的大小, 把光电转换效率提高到 6.5%, 表 1.1。

Sensitizer	J_{SC} (mA cm^{-2})	V_{OC} (V)	FF	η (%)	Area (cm^2)
Perovskite QD	15.99	0.629	0.617	6.20	0.309
N 719	9.10	0.700	0.611	3.89	0.377

表 1.1 优化钙钛矿粒径得到的电池转换效率⁸⁶

Table 1.1 Power conversion efficiency by optimizing perovskite diameter⁸⁶

2012 年, *spiro*-MeOTAD 被应用于钙钛矿器件, 这个工作非常重要, 这是第一个制备全固态钙钛矿太阳能电池的文献,^[87]从此, 钙钛矿从染料敏化太阳能电池中脱离出来, 成为一类全新的太阳能电池, 也开启了科研人员的研究热情。2012 年, Lee 等人^[88]利用绝缘的 Al_2O_3 替换 TiO_2 作为介孔层, 如图 1.18, 把电池的转换效率提高到 10.9%。这种方式颠覆了人们对于介孔材料

必须是半导体的认识，丰富了制备钙钛矿器件界面材料的种类。

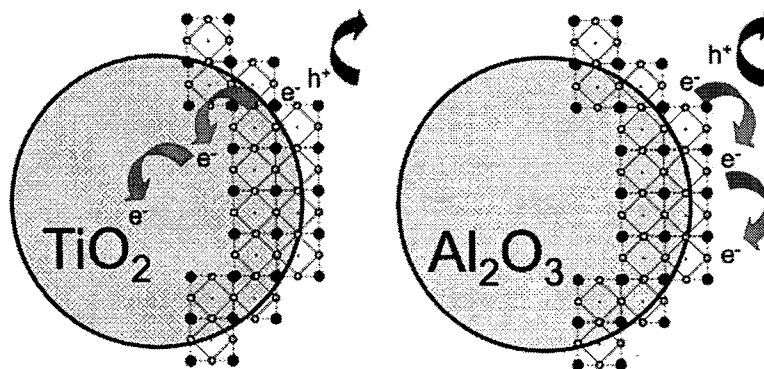


图 1.18 Al_2O_3 替换 TiO_2 作为介孔层的示意图⁸⁸

Figure 1.18 The schematic diagram of Al_2O_3 instead of TiO_2 as mesoporous layer⁸⁸

2013 年, Henry J.Snaith 组的刘明侦^[81] 利用双源共同蒸镀前驱体的办法把电池的转换效率提高到 15.4%, 这个工作的创新之处在于没有介孔层仍然制备出了效率较高的钙钛矿器件, 开启了平面异质结钙钛矿器件的研究热潮。2014 年, 杨阳组^[89] 利用 Y 掺杂 TiO_2 的办法, 把钙钛矿太阳能电池的光电转换效率提高到 19.3%, 如图 1.19, 这种方法提供了一种利用界面工程的思想改善钙钛矿器件的新思路, 为提高钙钛矿器件的光电转换效率提供了新的解决途径。

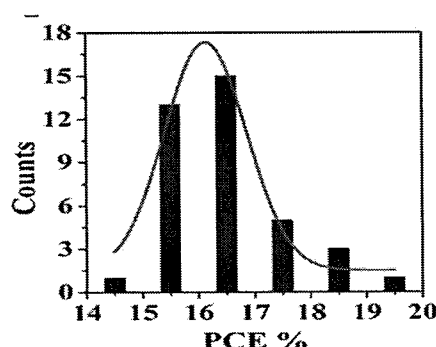


图 1.19 Y 掺杂 TiO_2 的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率分布图⁸⁹

Figure 1.19 The power conversion efficiency of perovskite solar cells by TiO_2 mixed Y⁸⁹

相比于甲胺钙钛矿, 甲醚钙钛矿具有更宽的吸收光谱, 所以甲醚钙钛矿具有提高钙钛矿太阳能电池光电转换效率的潜力。然而利用常规的方法很难制备出稳定的甲醚钙钛矿。2015 年, Yang 等人^[90]利用 FAI 原子团替换 DMSO 的分子交换办法, 创造性的把钙钛矿太阳能电池的光电转换效率提高到 20.1%,

首次突破了钙钛矿电池效率无法突破 20% 的瓶颈，如图 1.20。

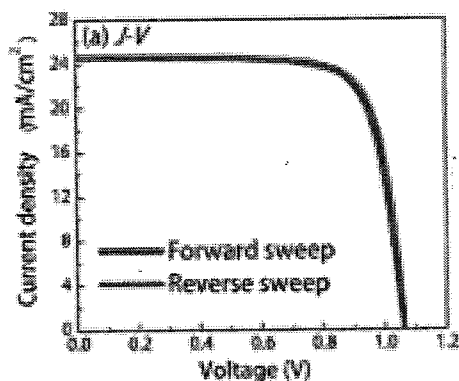


图 1.20 分子交换制备的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率⁹⁰

Figure 1.20 The power conversion efficiency of perovskite solar cells by molecular exchange⁹⁰

2016 年，Bi 等人^[91]报道了一类新的钙钛矿光伏电池，这种电池表现出了高的光电转换效率。制备钙钛矿薄膜的方法是常见的一步法，前驱体溶液中含有 FAI、PbI₂、MABr 和 PbBr₂ 等四种材料，介孔 TiO₂ 为电子传输层，Spiro-OMeTAD 为空穴传输层，这样，通过混合阳离子的办法把钙钛矿太阳能电池的转换效率提高到 20.8%，如图 1.21。

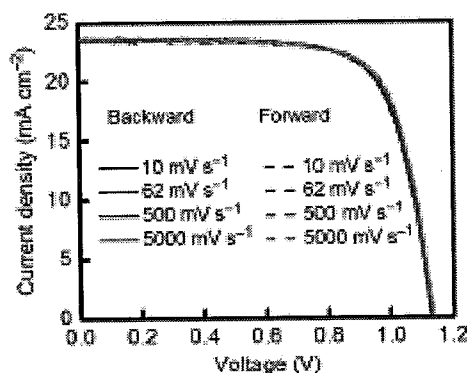


图 1.21 混合阳离子制备的钙钛矿太阳能电池的转换效率⁹¹

Figure 1.21 The power conversion efficiency of perovskite solar cells by mixed cationic ions⁹¹

制备高效率的钙钛矿太阳能电池，高质量的钙钛矿薄膜是至关重要的，在多数情况下，钙钛矿太阳能电池的光电转换效率之所以提高不上去，原因在于钙钛矿薄膜中缺陷态含量过多，大量的载流子在被提取出以前就被陷阱复合掉，所以如何避免缺陷制备高质量的钙钛矿薄膜是能否实现高效率钙钛矿太阳能电池的关键。2017 年，Yang 等人^[92]向钙钛矿中掺入碘离子，利用

内部小分子交换，大幅度降低缺陷态密度。这种规整性极好的钙钛矿薄膜制备的钙钛矿太阳能电池其光电转换效率达到目前文献上报道最高的 22.1%，如图 1.22。此外，他们还利用这种钙钛矿薄膜制备了大面积钙钛矿器件，最终也得到了 19.7% 的光电转换效率。

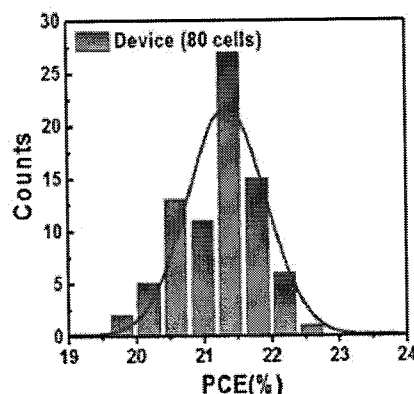


图 1.22 掺入碘离子制备的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率分布图⁹²

Figure 1.22 The power conversion efficiency of perovskite solar cells by mixed iodide ion⁹²

1.4.3 钙钛矿发光器件的发展

随着固态无机发光二极管的发展，电光转换效率得到大幅度提升，然而制备这些无机发光二极管需要高温高真空设备，制备过程复杂价格昂贵。而有机、钙钛矿发光二极管由于制备过程简单，原料价格低廉逐渐受到了科研人员的重视。2014 年，Tan 等人^[93]首次利用钙钛矿薄膜实现钙钛矿发光器件的制备。该器件的钙钛矿发光层只有 15 nm，空穴传输层选用 PEDOT: PSS，电子传输层选用 poly(9,9'-dioctyl-fluorene) (F8)。最终制备的器件表现出

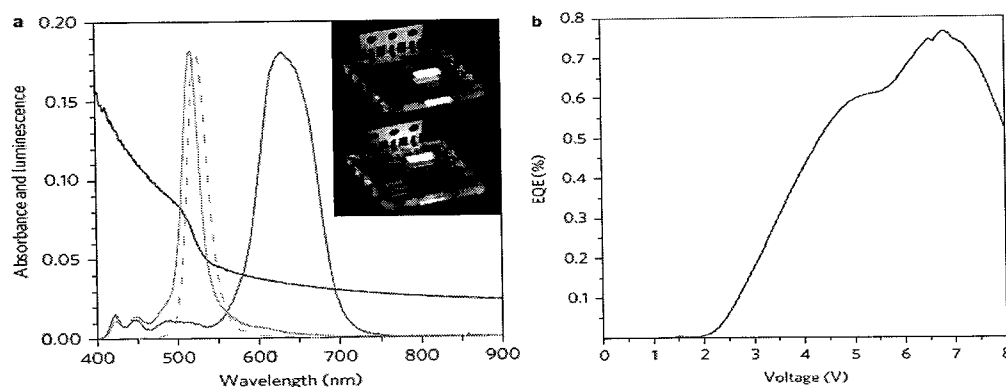


图 1.23 a)钙钛矿⁺红光与绿光发光器件的吸收，b)发光与量子效率⁹³

Figure 1.23 a)The absorption of perovskite red and green perovskite light emitting devices, b) luminescence and quantum efficiency⁹³

了较好的单色光发光效率，发光光谱非常窄，EQE 约为 0.75%，图 1.23。

目前钙钛矿薄膜已经可以应用于太阳能电池，探测器，发光等各个领域。虽然已经取得了不错的效率，但是有一个关键性问题还没有解决，那就是器件稳定性的问题，无论把钙钛矿薄膜应用于哪种器件上，器件的稳定性都很

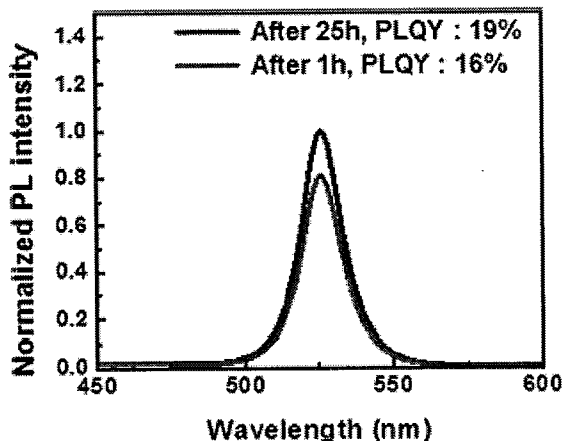


图 1.24 当环境湿度为 70%时在空气中暴露不同时间后光致发光量子产率的变化⁹⁴

Figure 1.24 PLQY of films measured at different times after storing in air with relative humidity of ~70%⁹⁴

差。有一种学术观点认为，钙钛矿薄膜之所以稳定性差，原因在于钙钛矿中含有有机基团甲胺(或甲醚)。寻找能够替换有机基团的无机材料制备钙钛矿器件是提高器件稳定性的一种方式。2015 年，Yantara 等人^[94]利用无机 Cs 代替 CH_3NH_3 实现了全无机钙钛矿发光。该器件的光谱稳定性极好，如图 1.24，长时间暴露在空气中，发光效率几乎没有发生变化。这个工作的重要意义在于提供给我们一种制备稳定钙钛矿器件的思路，当然该器件的发光效率较低，未来的工作还应该聚焦于在维持器件稳定性的同时，不断提高器件发光效率。

2015 年，Cho 等人^[95]通过调节钙钛矿前驱体的比例实现了高效率的钙钛矿发光。调节前驱体比例的目的是为了得到颗粒更大，表面粗糙度更低的钙钛矿薄膜。该研究发现当 MABr 与 PbBr_2 的比例为 1:1.05 时器件的性能最优，这与常用的 1:1 的比例稍有不同。作者认为，当钙钛矿薄膜中含有更多的 Pb 时器件表现出了更长的寿命，这可能是因为 PbBr_2 钝化了钙钛矿表面产生的效果。2016 年，Shi 等人^[96]利用 $\text{PEDOT}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{ZnO}$ 的三明治结构同样实现了钙钛矿发光。在这部分工作中，作者详细地介绍了钙钛矿的合成、表征及钙钛矿器件的制备。在外加正向电压时，器件表现出了较好的绿光发射。

他们更重要的工作在于研究了空气环境对器件灵敏性和稳定性的影响，解释了钙钛矿发光器件电致发光的猝灭源于器件的工作环境及未知的放射衰变。虽然放射衰变的原因在目前的条件下还未被完全理解，但是作者相信，通过研究的不断深入，钙钛矿发光的机理将进一步解释，钙钛矿器件的效率也将不断提高。

1.4.4 钙钛矿激光

除了常规的钙钛矿 OLED 器件以外，研究人员也把钙钛矿应用于激光领域^[97]。2014 年，Sum 等人首次发现钙钛矿具有极好的相干光发射能力。他们首先把 65 nm 厚的钙钛矿薄膜旋涂于石英基底上，然后使用 600 nm, 150 fs 和 1 KHz 的脉冲光照射基底，结果发现随着脉冲强度的增加，钙钛矿发光强度不断提高。他们还发现在钙钛矿薄膜中载流子的扩散距离之所以很长原因在于钙钛矿薄膜内部缺陷密度低。在转变为钙钛矿薄膜的过程中高度结晶化的三维网状 PbX_6 具有的无机材料特征被钙钛矿保存下来，于是钙钛矿具备无机材料高结晶性的同时还具有可溶液加工的特征，钙钛矿的这些特征为钙钛矿激光器件的制备提供了保证。

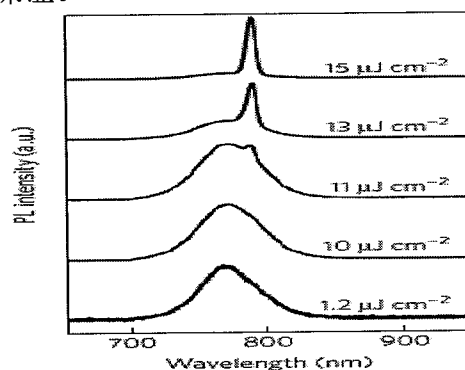


Figure 1.25 65 纳米厚的钙钛矿薄膜的稳态光致发光光谱图

Figure 1.25 Steady-state PL emission spectra from a 65-nm-thick $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film

1.4.5 钙钛矿光电探测器的发展

2014 年，Yang 等人^[98]首次把钙钛矿应用于光电探测器上，他们利用常见的光伏型的器件结构 ITO/PEDOT/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/HBL/Al 制备出了高效率的钙钛矿探测器。在他们的器件中，设计的巧妙之处在于空穴阻挡层的使用。他们分别采用了 BCP 和 PFN 两种材料作为空穴阻挡层，而没有空穴阻挡层的器件作为标准器件，利用这样的结构他们阐明了空穴阻挡层在钙钛矿器

件中的重要作用。对于没有阻挡层的钙钛矿器件暗态电流的密度非常大，在 -0.1 V 时达到 10^{-7} A/cm^2 ；以 BCP 为阻挡层的钙钛矿器件，暗态电流密度与标准器件相比大幅度下降，在外加电压为 -0.1 V 时达到 10^{-8} A/cm^2 ；以 PFN 为阻挡层的钙钛矿器件暗态电流密度在外加电压为 -0.1 V 时达到 10^{-9} A/cm^2 ，如图 1.26 a)。以 BCP 为阻挡层的钙钛矿器件暗态电流密度的下降原因在于 BCP 具

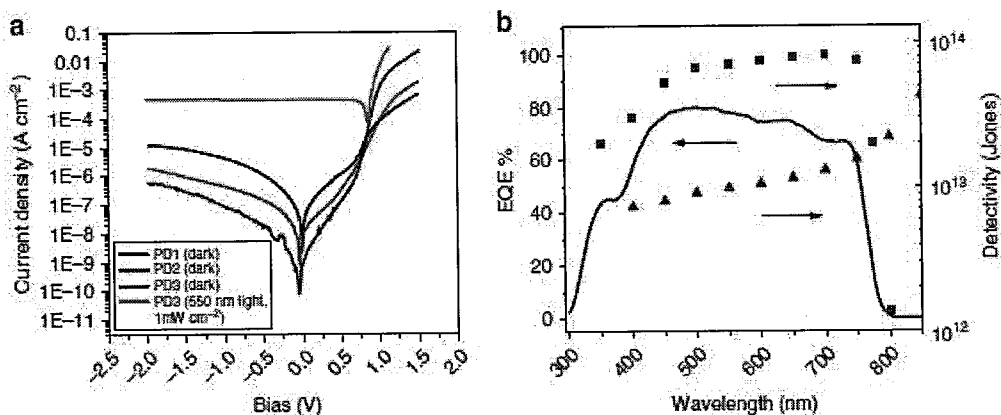


图 1.26 a)暗电流密度与电压的关系；b)外量子效率与探测率随电压的变化⁹⁸

Figure 1.26 a) Dark current density vs voltages; b) EQE and detectivity vs voltages⁹⁸

有较低的 HOMO 能级，空穴很难注入器件中，于是该器件的归一化探测率与标准器件相比有了较大的提高。以 PFN 为阻挡层的钙钛矿器件暗态电流密度的下降不仅在于 PFN 具有较低的 HOMO 能级，还在于 PFN 在该器件中形成了偶极层，该偶极层形成于 PCBM 和 Al 电极之间，与以 BCP 为阻挡层的钙钛矿器件相比，暗电流密度更容易得到很好地抑制，这样器件的归一化探测率接近 10^{14} Jones ，比 Si 探测器的探测率还高，如图 1.26 b)。

2015 年，Lin 等人^[99]通过优化双富勒烯层的厚度得到了低暗电流密度、高归一化探测率的钙钛矿光电探测器。与常见的钙钛矿器件相比，该器件新颖性在于使用了 PCBM/C₆₀ 双富勒烯层。该双富勒烯层的使用提供了以下三个方面的好处：1) 双富勒烯层的使用提供了低的并联电容，这样改善了钙钛矿探测器的瞬态光响应；2) 双富勒烯层对钙钛矿表面进行了较好的覆盖，极大的限制了噪声电流的产生；3) 双富勒烯层的使用对钙钛矿器件的光谱响应有了较好的调节作用。最终制备的双富勒烯层钙钛矿器件归一化探测率达到 $3 \times 10^{12}\text{ Jones}$ ，线性度达到 250 dB。这篇文章进一步阐明了钙钛矿薄膜在光电

领域的应用潜力，对可见光的探测和成像等提供了全新的思路。暗电流密度和器件归一化探测率的结果如图 1.27。

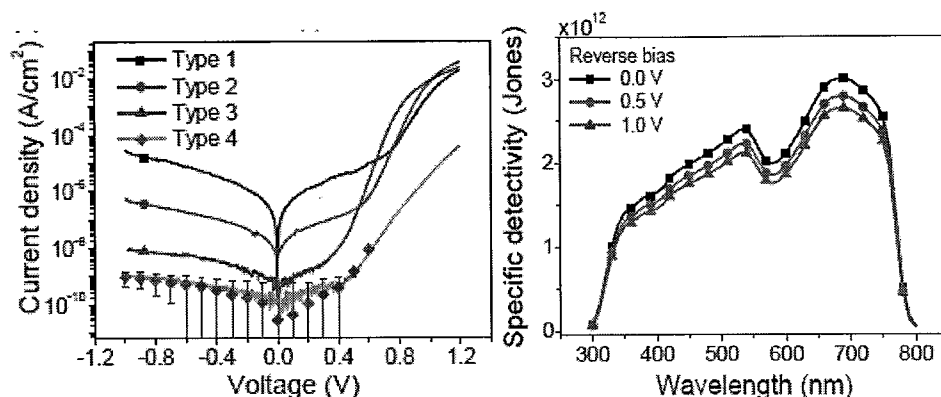


图 1.27 暗电流密度与电压的关系；不同电压下归一化探测率与波长的关系⁹⁹

Figure 1.27 Dark current density vs voltages; detectivity vs wavelength at different voltages⁹⁹

载流子在钙钛矿层中迁移很高，原因在于钙钛矿薄膜中陷阱本身的钝化作用和快速地载流子提取能力。这样原则上钙钛矿探测器的响应时间应该非常快。基于这种理论认识，2016 年，Shen 等人^[100]利用 PTAA 代替 PEDOT，Cu 做电极，制备了钙钛矿光电探测器，该器件的器件结构为 ITO/PTAA/perovskite/C₆₀/Cu，该探测器的时间响应达 1 ns，如图 1.28。之后，文章作者通过时间分辨光致发光系统将该探测器成功应用于一些光电材料的

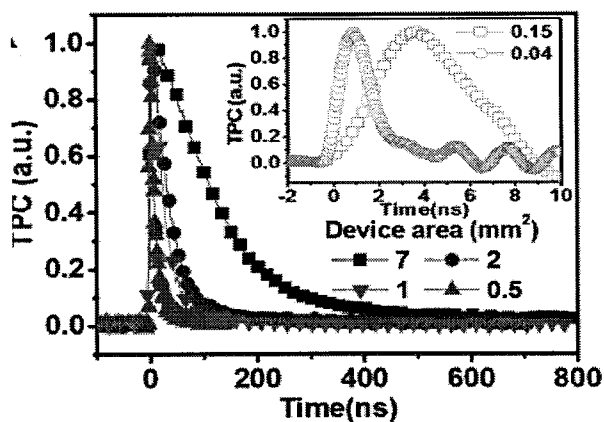


图 1.28 响应时间达 1 ns 的钙钛矿探测器¹⁰⁰

Figure 1.28 Perovskite detectors with response time to 1 ns¹⁰⁰

测试，这些光电材料的辐射复合寿命从纳秒到微妙不等。该工作是国际上首次将钙钛矿探测器应用于实际。并且作者预测钙钛矿探测器将很快应用于可消费电子产品中，因为钙钛矿的吸收光谱满足可以成像的基本要求，钙钛

矿的快速响应满足快速的帧率成像，最重要的是钙钛矿可旋涂可喷墨打印满足工业生产的要求。

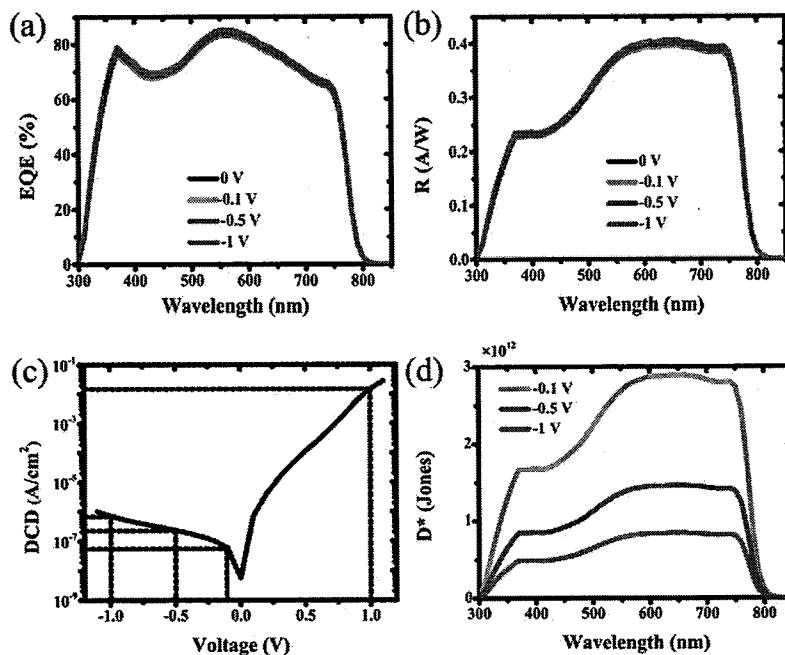


图 1.29 以气相辅助液相法制备的钙钛矿探测器的效率¹⁰¹

Figure 1.29 The efficiency of perovskite detector by vapor-assisted solution process¹⁰¹

2016 年，我们组^[101]通过气相辅助液相法制备的钙钛矿薄膜成功应用于钙钛矿太阳能电池和光电探测器上，当分别以 C_{60} 和 PCBM 为电子传输层时钙钛矿的光电转换效率分别达到了 10% 和 12%，并且器件的稳定性较好。当把制备的钙钛矿薄膜应用于光电探测器时，器件的外量子效率达到 80%，器件的暗电流密度低于 10^{-7} A/cm^2 ，器件的归一化探测率达到 $3 \times 10^{12} \text{ Jones}$ ，器件的线性度达到 97 dB，器件的带宽达到 400 KHz。我们的实验结果说明钙钛矿是一种理想的制备电池和探测器的材料。图 1.29，给出了制备的钙钛矿器件的 EQE，光谱响应度，暗电流密度和归一化探测率。之后，我们又利用两步法制备的 Perovskite/ C_{60} 器件^[102]将钙钛矿探测器的探测率提高到 10^{13} Jones 。2017 年，我们在前面的工作的基础上，把钙钛矿层插入到聚合物探测器中^[103]，不仅将聚合物探测器的外量子效率提高近一半，而且巧妙地抑制了聚合物探测器的暗电流密度，大幅度提高了器件的归一化探测率。

2015 年，Guo 等人^[104]利用横向的器件结构，实现了 10 A/W 光谱响应度的钙钛矿探测器。在这部分工作中，作者发现在钙钛矿表面覆盖一层

CYTOP(一种防水的聚合物)以后,器件的灵敏度、响应时间和器件稳定性大幅度提高。覆盖 CYTOP 的钙钛矿器件表现出与垂直结构相近的时间响应和光谱响应度,此外,该研究也为维持光电器件在空气中的稳定性提供了新思路。

想要制备出高效率的钙钛矿器件,高质量的钙钛矿薄膜是非常关键的因素,缺陷态的存在往往会造成钙钛矿器件效率的降低。2015 年, Dong 等人^[105]

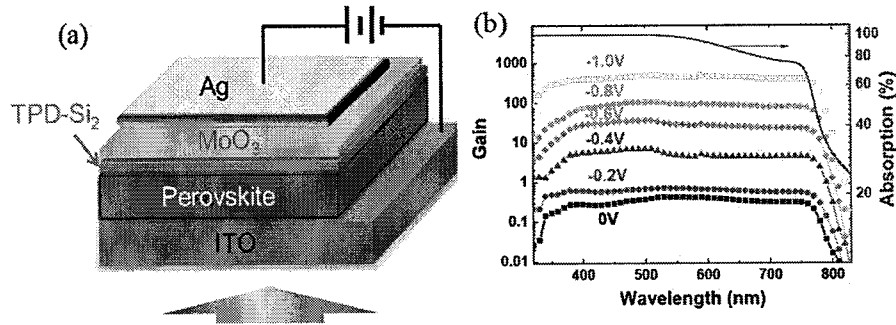


图 1.30 a)器件结构, b)不同电压下,增益随光波长的变化曲线¹⁰⁵

Figure 1.30 a) Device structure, b) gain vs wavelength at different voltages¹⁰⁵

创造性的利用钙钛矿薄膜的本征缺陷制备了光电导型钙钛矿光电探测器。他们在钙钛矿表面旋涂一层界面层 TPD-Si₂, 于是薄膜表面大量的陷阱态被 TPD-Si₂ 界面层覆盖, 而在钙钛矿薄膜内部陷阱态较少, 光照以后, 钙钛矿产生的载流子会被限制在陷阱态中。当限制的载流子数量足够多时, 就会在钙钛矿表面与电极之间形成一个极强的电场, 进而造成大量的载流子注入。根据这个原理最终制备出的器件外量子效率达到 100000%。图 1.30 给出光电导器件的结构和 EQE 随电压的变化曲线。

2016 年, Osman 等人^[106]利用单晶钙钛矿实现窄带增益探测的效果, 如图 1.31。这个工作的创新之处在于同时利用一种结构实现两种功能, 光从电极一侧照射时, 器件表现出增益效果, 光从薄膜一侧照射时器件表现出窄带效果。增益的大小在数值上等于载流子的复合时间与载流子的渡越时间的比值, 当光从该器件 ITO 一侧照射时, 光被电极附近的钙钛矿薄膜吸收, 产生载流子, 由于该器件增益的数值较大, 当光被吸收以后会有大量的载流子限制在电极与钙钛矿之间, 于是大量的载流子聚集降低了界面与钙钛矿之间的肖特基势垒, 进而提高载流子的提取与光响应, 引发电导效果; 当光从钙钛矿薄膜一侧照射时, 波长小于 800 nm 的光无法到达界面处, 这部分光被钙钛矿吸收

后产生的载流子无法被提取出来。而波长大于 800 nm 的光能到达电极与钙钛矿界面，于是这部分光产生增益效果。所以整体上看，器件表现出对 800 nm 以后的光有窄带增益的效果，而对波长小于 800 nm 的光没有响应。

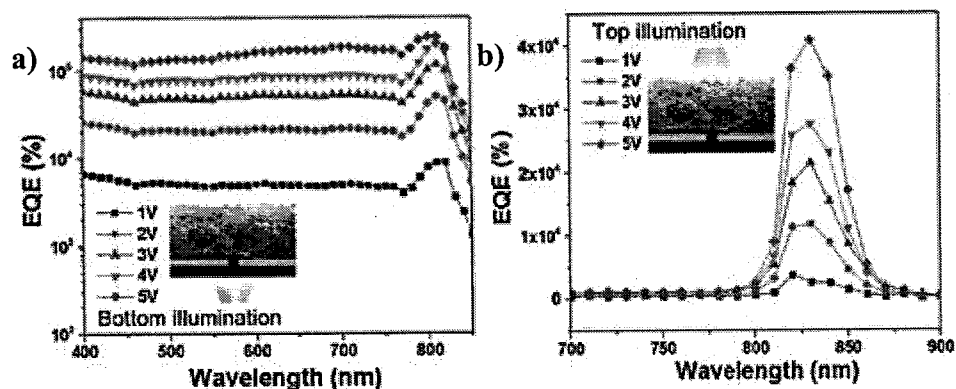
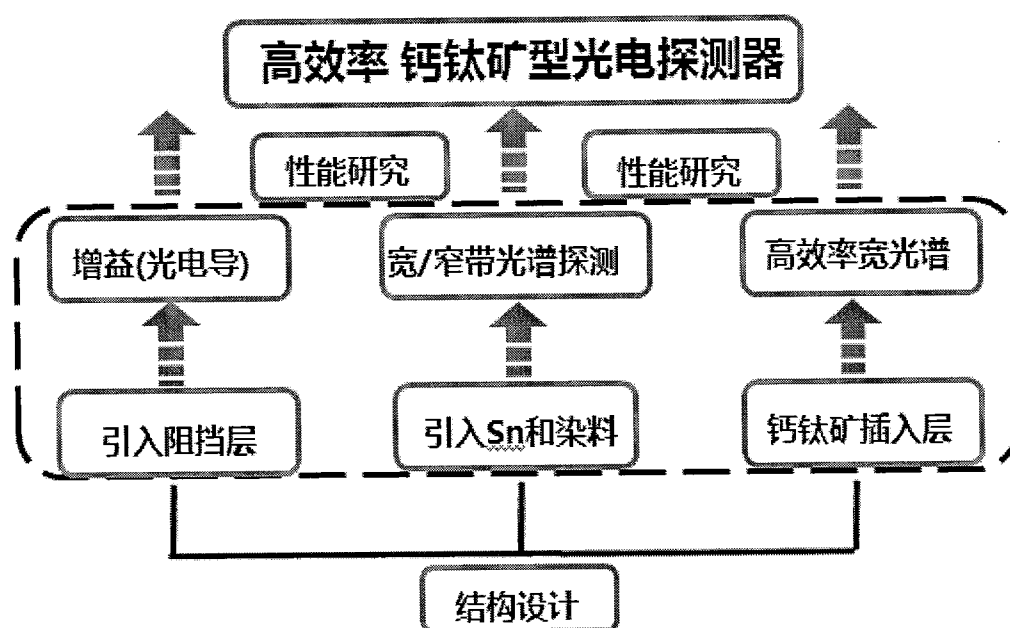


图 1.31 单晶钙钛矿窄带增益探测: a)增益时, 不同电压下, 外量子效率随光波长变化, b)窄带时, 不同电压下, 外量子效率随电压变化¹⁰⁶

Figure 1.31 Narrow band gain detectors based on single crystal perovskite: a) EQE vs wavelength based on gain photodetectors at different voltages, b) EQE vs wavelength based on narrowband photodetectors at different voltages¹⁰⁶

1.5 论文的设计思路与研究内容

1.5.1 论文设计思路



1.5.2 论文的研究内容

本文第一章对光电探测器以及钙钛矿器件进行综述总结。后面三章是实验工作，其中第二章主要对钙钛矿探测器的纵向外量子效率方面进行研究，第三章主要对钙钛矿探测器的横向宽光谱响应与窄带光谱响应进行研究，第四章主要对钙钛矿/聚合物复合探测器及钙钛矿层对探测器性能的影响进行研究。主要研究内容如下：

1) 利用气相辅助液相法制备钙钛矿薄膜，通过 SEM, XRD, AFM 等表征手段证明长时间退火(4 h)可以制备出较好的钙钛矿薄膜。之后在钙钛矿表面旋涂 PCBM 或蒸镀 C_{60} ，蒸镀 Al 电极，制备两种不电子传输层的器件。测试两种器件的光电转换效率，选择效果更好的适合制备探测器件的 C_{60} 作为电子传输层，然后优化传输层的厚度，制备光伏特性的钙钛矿探测器。对于增益型钙钛矿探测器，我们选用能够起到阻挡作用的 C_{60} 作为空穴阻挡层，制备出外量子效率远远大于 100% 的钙钛矿探测器。

2) 利用两步旋涂溶液法制备钙钛矿，证明两步旋涂溶液的办法可以制备出较好的钙钛矿薄膜，之后用 Sn 替换部分 Pb，制备不同 Pb-Sn 比例的宽光谱响应钙钛矿探测器件，研究 Sn 含量对光谱响应及探测性能的影响。通过在钙钛

矿中添加染料，把绿光以下的光吸收，只保留对红光的响应。制备出红光响应的窄带钙钛矿探测器，研究窄带隙响应特性。

3) 利用 PC71BM 为传输层制备纯钙钛矿光伏探测器和以 PDPP3T 为光敏材料制备聚合物探测器件，在此基础上制备钙钛矿/聚合物复合探测器，研究钙钛矿对于聚合物光电探测器的影响。

第2章 具有光伏特性和光电导特性的钙钛矿光电探测器

2.1 引言

随着光纤通信的快速发展,具有低噪声、高探测率及快速响应的光电探测器吸引了科研人员的研究热情。各种各样的无机、有机光电探测器不断发展壮大起来。在合成无机半导体光电探测器的各种方法中,金属有机气相外延法是最为常用的方法。然而,这种方法要求温度很高,真空度也很高,这就限制了这种方法在大面积制备方面的应用。最近几年溶液旋涂法成为了一个热点方法,这种方法不仅可以生产大面积柔性器件,并且对实验条件的要求也很简单,通常在手套箱里就可以操作完成,与制备无机光电器件的两步外延法、金属有机气相外延法相比具有极大的优势。

自从2009年钙钛矿被首次应用于光电器件以来,钙钛矿光电器件得到了快速的发展。以钙钛矿太阳能电池为例,在短短七八年的时间电池的效率已经从3.8%提高到了22.1%,表现出了巨大的应用潜力。事实上,钙钛矿光电器件要得到高效率,钙钛矿薄膜的质量非常重要的。到目前为止,大约有十几种合成钙钛矿薄膜的方法。其中,气相辅助液相法是杨阳等人在2013年年底发表于JACS上的,这种方法不同于常见的溶液旋涂合成钙钛矿薄膜,它采用先旋涂一层碘化铅薄膜,再在薄膜上铺一层碘甲烷粉末,通过高温退火的办法合成。这种方法巧妙地把合成钙钛矿的两种前驱体分开,利用固体-薄膜之间的化学反应,制备出钙钛矿薄膜。最终电池转换效率达到12.2%。

此外,杨阳等在2014年首次把钙钛矿薄膜应用于光电探测器件中,在该器件中,PFN作为界面材料夹在电子传输层与电极之间。有意思的是,PFN在这里起到了耦合层的效果,它提供一个外加电场来阻挡空穴注入并增加电子注入,这样就有效的改善了载流子复合以及暗态电流密度,最终得到了探测率接近 10^{14} Jones、带宽达到3 MHz的光电探测器。此外,Paul等人通过简单的优化电子传输层厚度的办法也得到了极低的暗电流密度和较高的光电探测率。

我们想要制备的钙钛矿型光电探测器,对于钙钛矿薄膜质量的要求同样很高,只有高质量的钙钛矿薄膜才能合成高质量的钙钛矿型光电器件。因此,

在我们的工作中采用气相辅助液相法制备钙钛矿薄膜。与杨阳等人不同的是，他们的钙钛矿薄膜基于的是 TiO_2 衬底，而 TiO_2 的合成是需要 500 度以上的高温。我们用 PEDOT 衬底去替换 TiO_2 ，这样避免了高温条件，而且实验的过程非常方便。

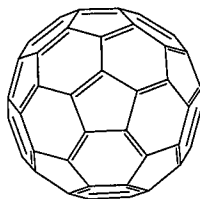
在这一章中，我们首先在 PEDOT 衬底上利用气相辅助液相法制备了钙钛矿薄膜，通过 XRD 及 SEM 等光学手段，表征了合成的薄膜，通过光伏电池的效率表征，进一步说明了我们制备的钙钛矿薄膜的高质量。利用合成的钙钛矿薄膜首先制备了光伏型光电探测器，通过调节电子传输层的厚度得到了 EQE 超过 85%、暗电流密度低于 10^{-8} A/cm^2 、光谱响应度达到 0.45 A/W 、归一化探测率接近 10^{13} Jones 的光电探测器，并且对此探测器的带宽的影响因素进行了分析。

此外，我们还制备了光增益型光电探测器，利用把 PEDOT 换成空穴阻挡层 C_{60} 的办法实现了光生空穴的捕获，累积的空穴引起了大量的电子注入，实现了 8000% 以上的高增益效率。

2.2 实验部分

2.2.1 实验所用材料:

透明玻璃/ITO(氧化铟锡)基底，其中 ITO 电极方块电阻为 $10 \Omega/\square$ ，厚度约为 170 nm，购买时已经被刻蚀为宽 4 mm，长 30 mm 的形状；空穴传输层（阳极缓存层）poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)型号为 Clevios PVP AI 4083, 购自 H.C.Starck GmbH; 碘化铅(PbI_2) 购自 Sigma-Aldrich 公司；实验所用溶剂 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 及甲苯购



C_{60}

图 2.1 实验中涉及到的 C_{60} 材料分子结构图

Figure 2.1 The molecular structure of C_{60} in the experiment

自 Sigma-Aldrich 公司；富勒烯 (C_{60}) 及其衍生物 [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid

methylester (PC61BM)购自中国台湾地区的 Lumtec 公司；所有购买的材料均未提纯处理，购买后直接使用，部分材料的分子结构如图 2.1 所示。

甲胺碘 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) 的合成主要参考 X. Li[1]等人的工作，其具体步骤如下：24 ml 的甲胺 (33 wt%乙醇, Sigma-Aldrich) 与 10 ml 的碘化氢 (57 wt%水, Aladdin) 共混，向其中加入 100 ml 乙醇，充分混合后把混合溶液置于冰水混合物中 (0°C) 搅拌两小时。再把溶液置于 50°C 的水中，采用旋转蒸发的办法将溶剂去除，回收沉淀物，重结晶三次，然后用乙醚冲洗三次。最后得到的粉末在 60°C 的条件下真空过夜。

2.2.2 器件的制备过程

整个器件的制备过程可以分为 ITO 基底的清洗与处理，阳极缓冲层与活性层的制备，电子传输层与阴极 Al 的蒸镀等，以下具体介绍各个步骤（在后面的讨论中给出了整个实验过程的示意图）。

2.2.2.1 ITO 基底的清洗与处理

ITO 是目前做有机光电器件（有机发光器件、有机太阳能器件、有机探测器等）最常用的阳极材料，它具有良好的光透过性和较高的电导率。在我们所做的电池与探测器件中，由于 ITO 与 PEDOT 直接接触，所以对 ITO 表面的处理是十分有必要的。结合实验室条件，ITO 基底清洗的具体过程如下：将 ITO 基底依次置于洗液、丙酮、异丙醇、去离子水中超声清洗，再利用普通氮气吹干，把片子放在 120°C 的烘箱中干燥处理 20 分钟，最后利用紫外臭氧处理改善 ITO 表面。紫外臭氧处理除了可以改善 ITO 表面的浸润性，分解 ITO 表面的残留物之外，还可以提高 ITO 表面的功函数有利于空穴的提取。光刻好的 ITO 图案示意图如图 2.2 所示。

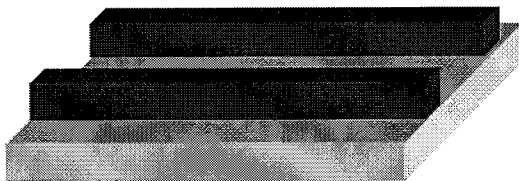


图 2.2 光刻的 ITO 玻璃示意图

Figure 2.2 Schematic diagram of Photoetched ITO

2.2.2.2 阳极缓冲层与活性层的制备

阳极缓冲层的制备：

阳极缓冲层（PEDOT: PSS）由于是水性溶剂，所以我们在空气中进行旋涂，所用的仪器是中科院微电子所的匀胶机。旋涂结束后，将旋涂好的基底置于加热台上 120 °C 处理 20 分钟后转入手套箱中。

钙钛矿层的制备：

用电子天平称量 400 mg PbI_2 ，溶解于 1 ml DMF 溶剂中，在手套箱中加热搅拌 2 个小时，过滤后备用；待已旋涂好 PEDOT 的 ITO 基底冷却后用移液枪取 100 μl PbI_2 /DMF 溶液滴加到基底上，在旋涂机上以 3000 rpm/min 的转速旋涂 60 s，旋涂好 PbI_2 的基底被转移到 70 °C 的热台上加热 10 min 以便薄膜上的溶剂挥发除去。接下来是制备钙钛矿薄膜的关键步骤，把碘甲烷粉末均匀平铺在 PbI_2 薄膜的表面，将基底加热到 150 °C，大约 4 个小时 PbI_2 就可以完全转化为钙钛矿薄膜，待基底冷却后将其转移至真空仪器中。

2.2.2.3 传输层与电极的制备

实验中 PCBM 传输层采用旋涂的办法，称量 30 mg PCBM 溶解于 1 ml 甲苯溶剂中，在手套箱中加热搅拌一夜，过滤后备用；待已制备好钙钛矿的 ITO 基底冷却后用移液枪取 100 μl PCBM 溶液滴加到基底上，在旋涂机上以 800 rpm/min 的转速旋涂 40s，旋涂好 PCBM 的基底被转移到 100 °C 的热台上加热 10 min 以便薄膜上的溶剂挥发除去。 C_{60} 与电极均采用蒸镀的办法，制备好钙钛矿的 ITO 基底冷却后转移至真空蒸镀仪器中，待真空度小于 5×10^{-4} Pa，开始蒸镀。 C_{60} 与 Al 电极的蒸镀温度都很高，所以二者皆采用无机源进行蒸镀， C_{60} 的蒸镀速度控制在 0.05 nm/s，而 Al 电极的蒸镀速度控制在 0.3 nm/s。完成蒸镀任务后，把仪器的真空泵关掉，待无机源冷却至室温后打开仪器，准备测试。

2.2.2.4 器件的表征

器件的外量子效率测试：

我们采用自己组里搭建设备对器件的外量子效率进行测试，该设备主要包括光源，两个偏振仪，放大器以及我们自己编写的软件程序等。

具体测试过程如下：打开钨灯光源预热半小时，预热的目的是防止光发生漂移，把标准 Si 探测器放在出光口处，打开测试软件，对标准 Si 探测器的 EQE 进行一次扫描，记录标准探测器的电流响应。再把做好的器件放在出光口，用与测试标准探测器同样的软件对器件进行一次扫描，记录器件的电流响应，通过换算即可得到所做器件的 EQE。

具体换算的过程如下：我们通常认为标准 Si 探测器的 EQE 是恒定的数值（比如 EQE_0 ），标准 Si 探测器对光谱的电流响应为 I_0 ，所测器件的电流响应为 I ，则所要测量的 EQE 如下：

$$EQE = EQE_0 \cdot \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

虽然我们每次测量都要对标准 Si 探测器进行重新校准，但是事实上标准 Si 探测器的电流响应几乎是不变的。

器件的暗电流测试：

测试暗电流的仪器主要包括暗箱和 Keithley 236 源表以及我们自己编写的软件程序等。在这里暗箱很重要，器件放在里面要保证绝对黑暗（在这里我们假设没有任何光进入暗箱），这样，我们利用 Keithley 236 源表对器件加电压就会在编写的程序上显示出电流，即是我们要测量的暗态电流。

器件的瞬态响应测试：

探测器的瞬态响应是很重要的探测器参数，它主要包括两个方面：时间响应和带宽。我们对器件瞬态响应进行测试时把时间响应测出就可以，因为带宽我们是可以通过对时间进行傅里叶变换得到。

具体测试过程如下：

把电压从 Keithley 236 源表中引出连接到器件上，在这里这条导线上要加上电容器以排除设备带来的电容，影响测试结果，引出导线连接到高速跨阻放大器(DHPCA-100, Femto)放大后显示于带宽为 500 MHz 的示波器(54825A, Agilent)上。当用脉冲光照射器件时，示波器就会显示器件的时间响应。把示波器与我们编写的电脑软件连接，即可在软件上得到我们想要的时间响应。

其他测试：

原子力图像(AFM)/扫描电镜图像 (SEM) /X 射线衍射图像 (XRD) 的测试都是在应化所测试中心进行的。其中原子力显微镜型号为 SPI3800-SPA-400,

测试以敲击模式进行；场发射扫描电子显微镜型号为 XL-30，测试以场发射模式进行；D8 型号为 SU3500，测试以掠入射模式进行。薄膜厚度采用美国 Veeco 公司生产的 Dektak 6M 进行测试。

2.3 实验结果与讨论

器件的制备过程如图 2.3

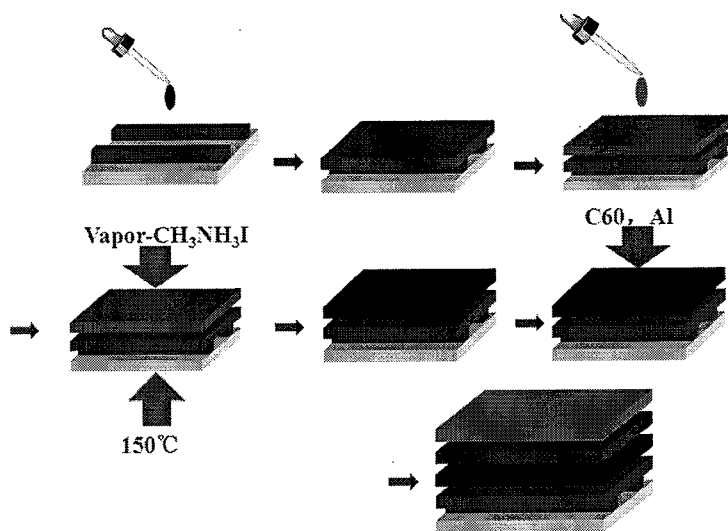


图 2.3 实验过程示意图

Figure 2.3 Schematic Diagram of the experiment process

在上述实验过程中，钙钛矿的制备过程是本实验能否成功的关键。众所周知，钙钛矿薄膜的质量对于最终做出的器件效率具有极大的影响。为了得到高质量的钙钛矿层，我们首先优化了制作钙钛矿薄膜的退火时间。之后，我们采用光学方法对钙钛矿薄膜进行表征，如图 2.4 所示。通过 SEM 图像的表征，我们可以看到，原始 PbI_2 有大量的针孔，有机气体通过这些针孔进入 PbI_2 中，并与 PbI_2 充分反应。当薄膜退火半小时时，通过 SEM 图可以看出，反应并没有进行完全，块状钙钛矿与纤维状 PbI_2 共同存在，XRD 图可以十分清楚的反应出来。当反应进行到四个小时时，反应已经进行完全，SEM 图像反映出纤维状 PbI_2 已经没有，薄膜上全部是块状钙钛矿，XRD 图同样可以十分清楚的反应出来，我们这一结果与 Chen *et al.* 等人的结果高度一致。

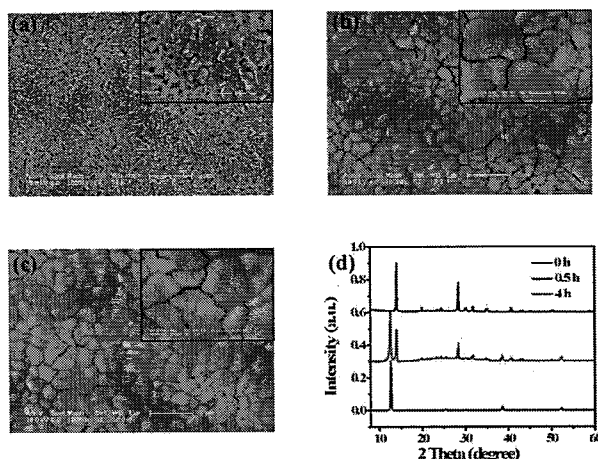
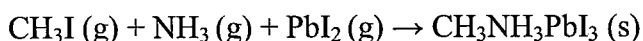
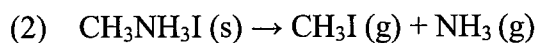
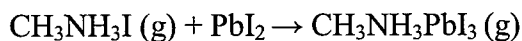
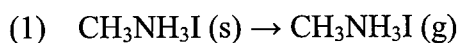


图 2.4 退火过程钙钛矿薄膜表面的 SEM 与 XRD 示意图: (a) 未退火的 SEM, (b) 退火半小时的 SEM, (c) 退火四小时后的 SEM, (d) 不同退火时间的 XRD 图

Figure 2.4 SEM and XRD of perovskite thin films at annealed process:(a) SEM of unannealed perovskite, (b) SEM of annealed (for 0.5 h) perovskite, (c) SEM of annealed (for 4 h) perovskite, (d) XRD of perovskite thin films at different annealed time

但是令人疑惑的是,为什么在这种情况下固体可以和固体进行反应?为此,我们提出了两种可能的原因:第一种是,甲胺碘固体首先气化为甲胺碘气体,然后甲胺碘气体与碘化铅固体反应生成钙钛矿;第二种是,甲胺碘固体分解为碘甲烷和氨气,然后碘甲烷、氨气与固体碘化铅反应生成钙钛矿。可能的两种反应过程的方程式如下:



无论是哪种反应或者其他的可能反应,在本实验中基于 PEDOT: PSS 衬底通过气相辅助液相法已经成功制备了钙钛矿薄膜。基于上述制备的钙钛矿薄膜,我们制备了一系列钙钛矿光伏和光电探测器件,其中我们以 C_{60} 作为电子传输层,具体的结构和能级如图 2.5 所示。

这些器件的开路电压 $V_{oc}=0.79\text{—}0.84\text{ V}$,短路电流 $J_{sc}=16.5\text{—}19.1\text{ mA/cm}^2$,填充因子 $\text{FF}=0.53\text{—}0.62$,最终器件的能量转换效率 $\text{PCE}=7.4\text{—}9.9\%$,最大的

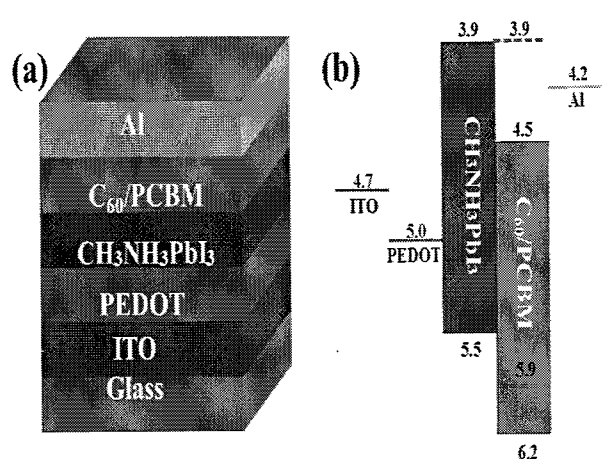


图 2.5 器件的结构 (a)，各个材料的能级图 (b)

Figure 2.5 Device structure(a), energy level diagram of experimental materials (b)

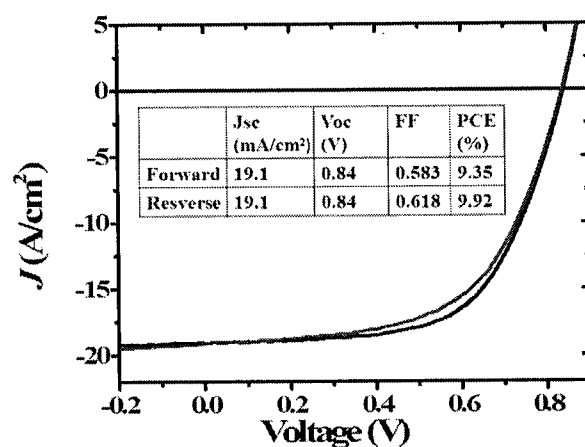


图 2.6 制备的光伏器件的 I-V 特性，其中红色曲线表示向正向扫描，黑色曲线表示向反向扫描

Figure 2.6 The red curve presents a forward scan and the dark curve presents a reverse scan

器件效率为 9.9%（如图 2.6），平均转换效率约为 8.7%，并且如果器件放在手套箱中，一个星期之后，效率几乎不变化（如图 2.7），表现出较好的稳定性。

与目前常见的基于 PEDOT: PSS 基底的钙钛矿型太阳能电池相比，我们这里的效率并不算高，这种现象黄劲松课题组也进行过报道。事实上，钙钛矿的表面钝化对器件转换效率有很大的影响，黄劲松等认为，C₆₀ 的衍生物

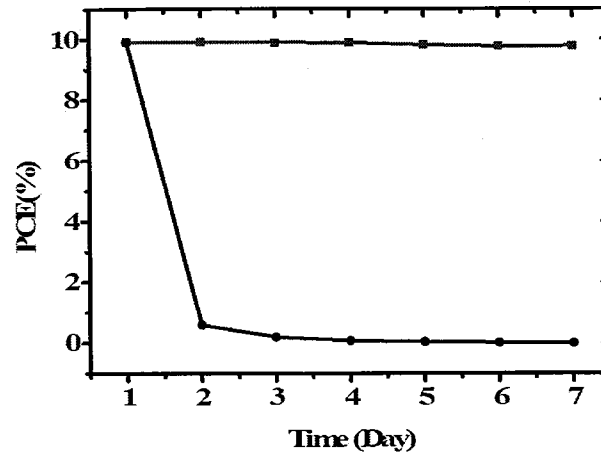


图 2.7 红色曲线代表器件在手套箱中的效率随时间变化，黑色曲线代表器件在空气中的效率随时间变化

Figure 2.7 PCE vs time in the glove box (red curve) , PCE vs time in the air (dark curve)

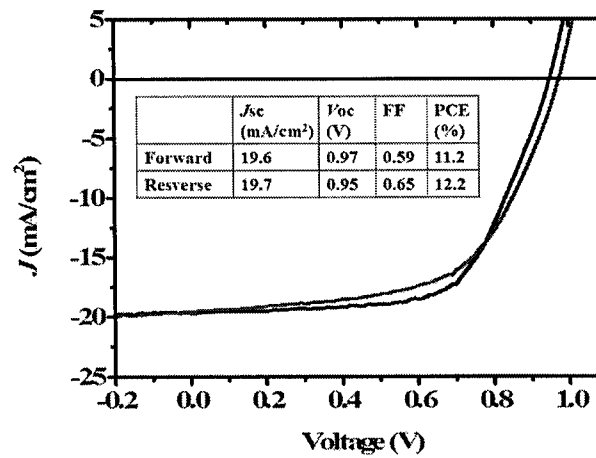


图 2.8 红色曲线表示向正向扫描，黑色曲线表示向负向扫描

Figure 2.8 The red curve presents a forward scan and the dark curve presents a reverse scan

PCBM 能更好的钝化钙钛矿。基于此，把我们的器件中的 C_{60} 替换为 PCBM，制备了 ITO/PEDOT:PSS/ $CH_3NH_3PbI_3$ /PCBM/Al 器件，这一系列器件的平均转换效率达到了 10.9%，最好的效率为 12.2%（如图 2.8），很明显，以 PCBM 作为传输层的钙钛矿器件要比 C_{60} 作为传输层的器件效果好很多。然而，现阶段制作钙钛矿型光电器件面临较大的问题之一就是器件的稳定性，而我们把钙钛矿用来做成探测器后需要的测试时间很长，这样对器件稳定性的要求更高，所以我们比较了两类器件的空气稳定性，如图 2.9。

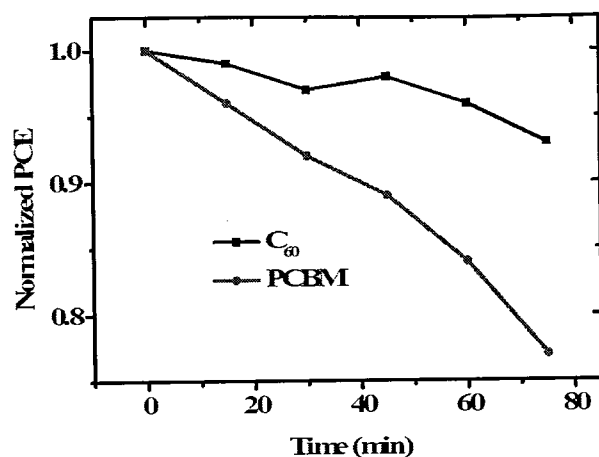


图 2.9 红色曲线代表以 PCBM 为电子传输层时钙钛矿器件的归一化 PCE 随时间的变化, 黑色曲线代表以 C₆₀ 作为传输层时钙钛矿器件的归一化 PCE 随时间的变化

Figure 2.9 The red curve presents PCE vs time for PCBM-device and the dark curve presents PCE vs time for C₆₀-device

我们发现, C₆₀ 型器件经过一个小时以后效率的衰减情况要比 PCBM 型器件好很多。所以在接下来的实验过程中, 选择 C₆₀ 作为我们器件的电子传输层。我们继续对 C₆₀ 型器件进行电学研究, 测试该器件的 EQE 与积分电流结果如图 2.10 所示, 与直接测得的短路电流基本一致。

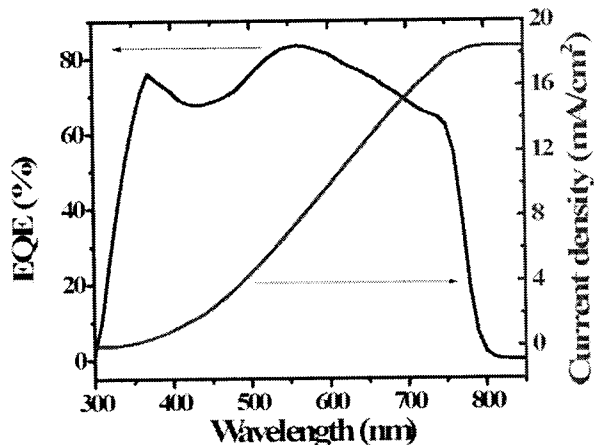


图 2.10 以 C₆₀ 为传输层的最优化的器件的 EQE 及积分电流曲线

Figure 2.10 The optimized EQE and integrated current curves based on the devices of C₆₀ transport layer

在 PN 结型太阳能电池中, V_{oc} 可以通过下面的方程计算:

$$V_{oc} = \frac{([E_{donor}^{HOMO}] - [E_{acceptor}^{LUMO}])}{e} \quad (2.2)$$

从图 2.5 (b) 的能级图中, 我们可以计算 V_{oc} 为 1 V。这与我们实验所得 0.84

V 仅有 16% 的损耗，这在类似的钙钛矿/富勒烯型器件中是非常低的。为了进一步说明这个问题，我们对器件的外量子效率进行测量，通过 EQE 积分电流与测出的电流比较来衡量器件的电学效果，如图 2.10 可以看到两者的结果几乎是一致的。我们再对开路电压进行拟合，根据电池的等效电路图，电池的 J-V 特性方程如下：

$$J = J_{sc} - J_0 \left[\exp \left(\frac{e(V + J \cdot R_s)}{AK_B T} \right) - 1 \right] - \frac{V + J \cdot R_s}{R_{sh}} \quad (2.3)$$

利用此方程，我们可以推导出如下三个方程：

$$-\frac{dV}{dJ} = \frac{AK_B T}{e(J_{sc} - J)} + R_s \quad (2.4)$$

$$\ln(J_{sc} - J) = \frac{e(V + JR_s)}{AK_B T} + \ln J_0 \quad (2.5)$$

$$V_{oc} = \frac{AK_B T}{e} \ln \frac{J_{sc}}{J_0} \quad (2.6)$$

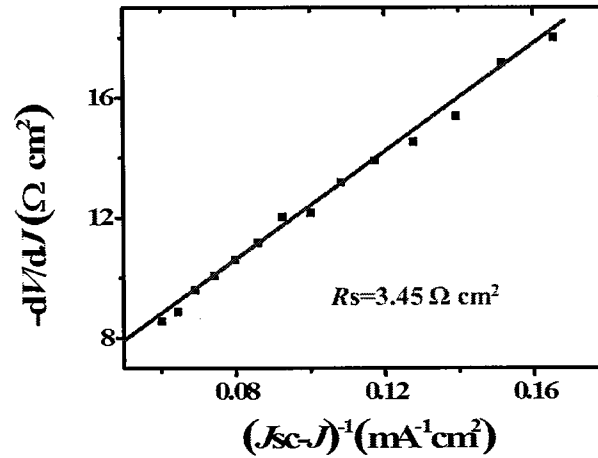


图 2.11 R_s 拟合值， $-dV/dJ$ 与 $(J_{sc}-J)^{-1}$ 的函数关系曲线

Figure 2.11 Simulated result of R_s , $-dV/dJ$ vs $(J_{sc}-J)^{-1}$

这里， J 表示流过外电路的电流， J_0 表示反向饱和电流， V 为外加电压， A 为理想因子， K_B 为玻尔兹曼常数， T 为绝对温度。我们利用方程可以得到 $-dV/dJ$ vs. $(J_{sc}-J)^{-1}$ 与 $\ln(J_{sc}-J)$ vs. $V+R_s J$ 的线性关系。因此，得到 R_s 的拟合结果是 $3.45 \Omega \text{ cm}^2$ ，如图 2.11。令人惊喜的是， V_{oc} 的拟合结果几乎和测试的结果是一致的，如图 2.12。

以上的研究已经充分表明，在 PEDOT: PSS 基底上利用气相辅助液相法

已经成功制备了钙钛矿薄膜，基于上述薄膜，我们制备了四个器件

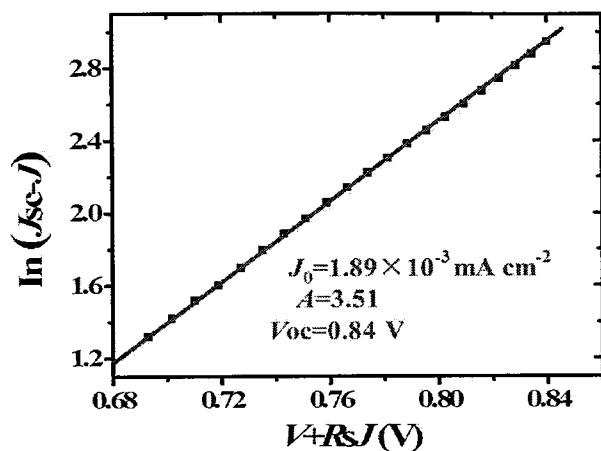


图 2.12 V_{oc} 拟合值, $\ln(J_{sc}-J)$ 与 $V+R_sJ$ 的函数关系曲线

Figure 2.12 Simulated result of V_{oc} , $\ln(J_{sc}-J)$ vs $V+R_sJ$

Device A—ITO/PEDOT/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}_{60}(0\text{ nm})/\text{Al}$;

Device B—ITO/PEDOT/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}_{60}(20\text{ nm})/\text{Al}$;

Device C—ITO/PEDOT/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}_{60}(50\text{ nm})/\text{Al}$;

Device D—ITO/PEDOT/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}_{60}(80\text{ nm})/\text{Al}$,

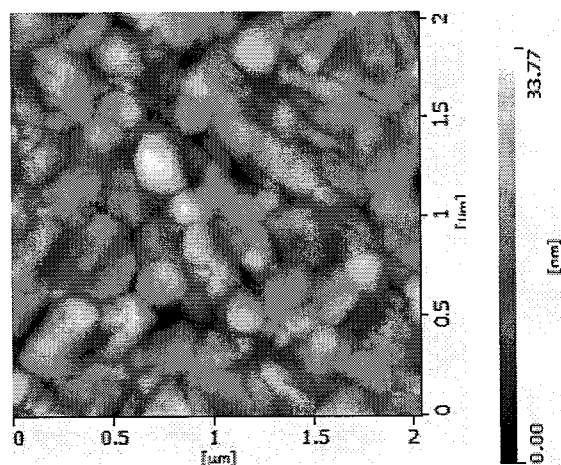


图 2.13 退火四个小时后的钙钛矿薄膜表面的原子力图

Figure 2.13 Atomic force microscope of perovskite thin film after annealing for four hours

除 C_{60} 的厚度不同外，其他层结构完全相同。器件 A 没有电子传输层，它作为参比器件，器件 B 用 20 nm 的 C_{60} 做传输层，器件 C 用 50 nm 的 C_{60} 做传输层，器件 D 用 80 nm 的 C_{60} 做传输层。其中器件 B 选择 20 nm 的传

输层是因为钙钛矿薄膜表面粗糙度大约为 20 nm（如图 2.13）。

我们首先测试四个器件的 EQE，如图 2.14。

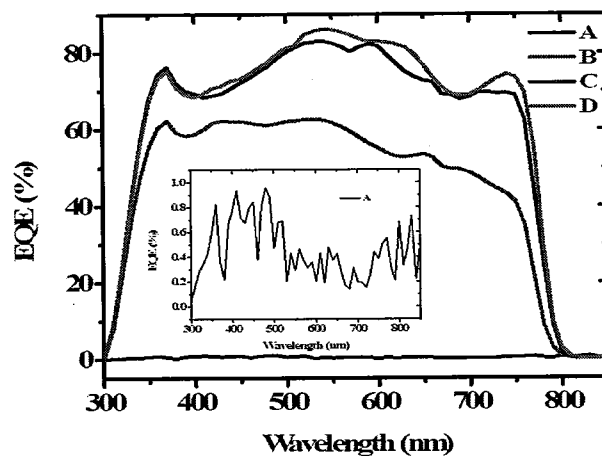


图 2.14 四个器件外量子效率曲线，其中的插图表示器件 A 的外量子效率

Figure 2.14 EQE of four devices and EQE of Device A (inset)

可以看到，当 C_{60} 的厚度为 0 nm（没有电子传输层）时，EQE 比其他三种器件小很多。我们把器件 A 的 EQE 放大，如图 2.14 中的插图，可以看到，该器件的 EQE 小于 1%，而且噪声很大。这是因为在器件 A 中没有电子传输层，钙钛矿层直接与 Al 电极接触，产生的载流子很容易在电极处复合衰减，所以该器件表现出了极弱的光伏效果。器件 B 的 EQE 要比器件 A 高很多，峰值达到了 60%，但与器件 C 和 D 比较起来要低，为了找出原因，我们对钙钛矿层表面进行原子力显微镜 (AFM) 测试，其表面粗糙度大约为 20 nm，20 nm 的 C_{60} 只是刚好把钙钛矿表面覆盖，存在部分钙钛矿与电极接触造成载流子的复合，而且 20 nm 的 C_{60} 对暗电流的阻挡效果也不如其他两种器件，因此器件 B 的 EQE 比器件 A 高而比器件 C 和器件 D 要低。

我们测试了四个器件的暗态电流，如图 2.15。在 -0.1 V 条件下，器件 A 的暗电流非常大，在没有 C_{60} 作为阻挡层的情况下，电极会与钙钛矿层直接接触，大量的漏电流从电极向器件内部注入，造成器件 A 的暗电流非常大，这也是器件 A 的 EQE 比较小的原因。而器件 B 的暗电流要比器件 A 小很多，与器件 A 相比，在器件 B 中，钙钛矿上蒸镀了 20 nm 的 C_{60} ， C_{60} 本身是一种电子传输型材料，它对空穴具有很强的阻挡作用。可以看到，随着 C_{60} 厚度的增加，器件 C 与器件 D 的暗电流比器件 B 还低，并且二种器件的暗电流几乎

是一致的，这是因为 C_{60} 对暗电流的阻挡已经达到饱和。当电压达到 -1 V 时，

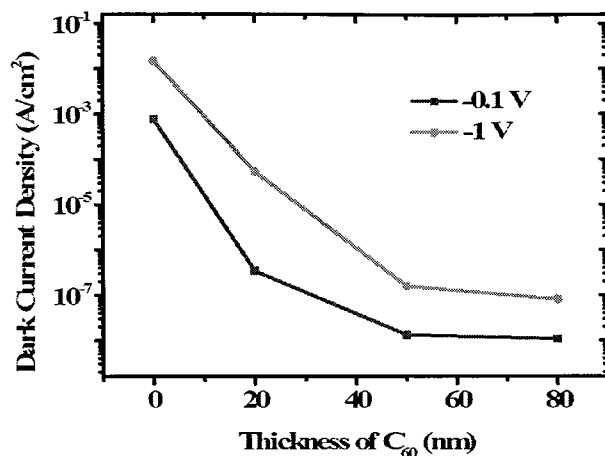


图 2.15 四个器件在 -0.1 V 与 -1 V 条件下的暗态电流

Figure 2.15 Dark current density of four devices at -0.1 V and -1 V

四种器件的暗电流趋势与电压为 -0.1 V 时暗电流的趋势一致，但是整体上暗电流在上升，在电阻不变的情况下，电压升高电流变大。因为器件 A 的 EQE 低而暗电流又非常高，所以在后面的讨论中我们不再讨论器件 A，只对器件 B、C、D 进行研究。我们研究 B、C、D 三种器件的光提取特性，测量三种器件不同电压下的峰值 EQE，如图 2.16。

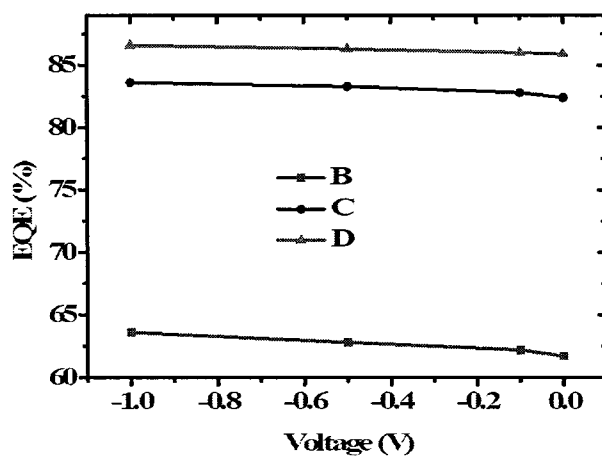


图 2.16 器件 B、C、D 的 EQE 随外加电压的变化曲线

Figure 2.16 EQE vs voltage of Device B, C and D

可以看出，三种器件的 EQE 几乎不随电压发生变化，这说明三种器件中载流子提取的很好，器件 B 的 EQE 偏低是因为在电极处载流子的复合。如图 2.17 给出三种器件的光谱响应度，光谱响应度的定义在第一章中已经提到，

它是EQE与光波长的函数,三种器件光谱响应度的趋势与EQE的趋势一致,

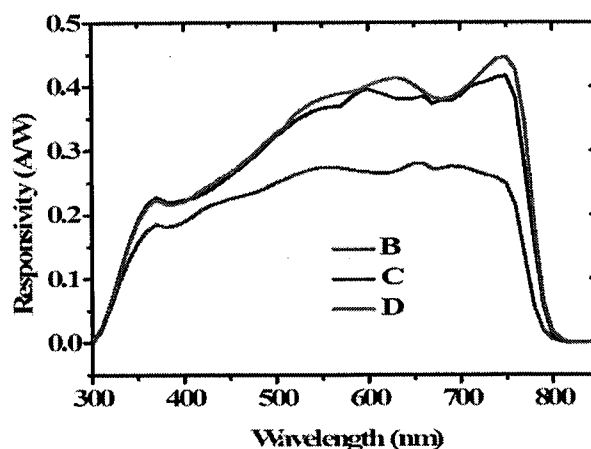


图 2.17 器件 B、C、D 的光谱响应度随光波长的变化曲线

Figure 2.17 Responsivity vs wavelength of Device B, C and D

器件 B 的响应度比器件 C 和 D 低,而器件 C 和器件 D 的光谱响应度几乎重合。

在我们所讨论的探测器件中,暗电流产生的噪声为主要噪声,根据公式:

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2qJ_d}} \quad (2.7)$$

可以得到-1 V 条件下三种器件的归一化探测率,如图 2.21 (a),可以看到,器件 C 与器件 D 的归一化探测率明显优于器件 B 的归一化探测率,二种器件的探测率均超过 10^{12} Jones,达到了 2×10^{12} Jones。我们已经知道在三种器件中载流子的提取效果都很好,电压几乎不影响器件的 EQE,而电压对于器件的暗电流有较大影响。把-0.1 V 条件下的暗电流代入公式 (2.7) 中,如图 2.21 (b) 所示,可以得到,器件 C 和器件 D 的探测率都达到了近 10^{13} Jones,器件 B 的归一化探测率也接近 10^{12} Jones,显示出了在紫外/可见光谱范围内探测应用的潜力。

我们进一步研究了三种器件的瞬态光谱响应特征。探测器的瞬态光谱响应主要包括两个方面:响应时间和带宽,而这两个参数强烈的依赖于载流子的传输与收集。首先我们考察了三种器件的时间常数,利用 $10 \mu\text{s}$ 的脉冲光照射三种器件,收集三种器件得到的时间常数图谱,如图 2.18。这里我们对器件的上升与下降时间进行定义:上升时间为光电流从饱和电流的 10%提高到

90%所经历的时间；下降时间为光电流从饱和电流的 90%下降到 10%所经历的时间。如此得到器件 B 的上升时间为 $3.2 \mu\text{s}$ ，下降时间为 $2.3 \mu\text{s}$ ，器件 C 的

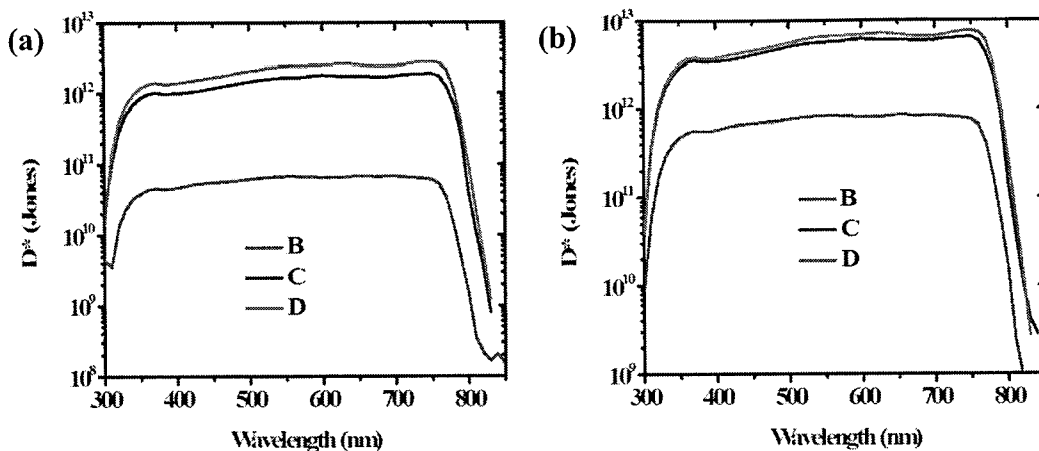


图 2.18 器件 B、C、D 的归一化探测率曲线，(a) 在 -1 V 条件下；(b) 在 -0.1 V 条件下

Figure 2.18 Detectivity of Device B, C and D at -1 V and -0.1 V

上升时间为 $1.4 \mu\text{s}$ ，下降时间为 $1.2 \mu\text{s}$ ，器件 D 的上升时间为上升时间为 $0.9 \mu\text{s}$ ，下降时间为 $0.6 \mu\text{s}$ ，如图 2.19 所示。

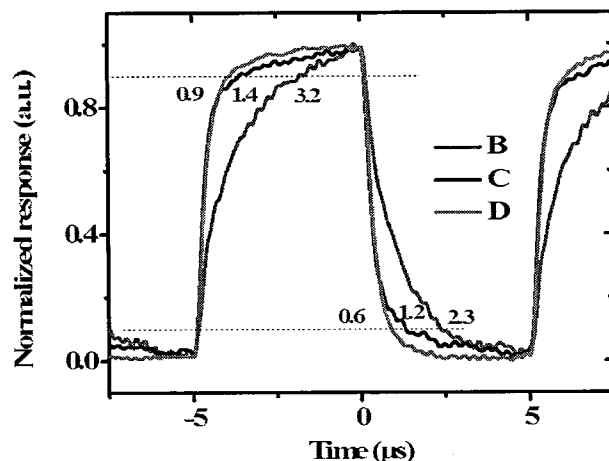


图 2.19 器件 B、C、D 在 $10 \mu\text{s}$ 的脉冲光照射下的上升时间和下降时间

Figure 2.19 Rising and falling time of Device B, C and D at $10 \mu\text{s}$ pulsed light

从三个器件的上升时间与下降时间我们得出两个结论：第一，器件的上升时间比器件的下降时间慢；第二，载流子在传输层厚的器件中提取的更快。首先，如果载流子的提取过程只涉及载流子的产生传输过程，那么三种器件的上升时间和下降时间应该是一致的，而事实并不是这样，这说明钙钛矿探测器中应该存在电容，而且电容的充电时间要比放电时间更慢。其次，对于

电容而言,当厚度越厚时,电容越小,载流子被限制的时间越短,所以就有第二个结论。我们也研究了三种器件的频率响应—带宽特性,如图 2.20。

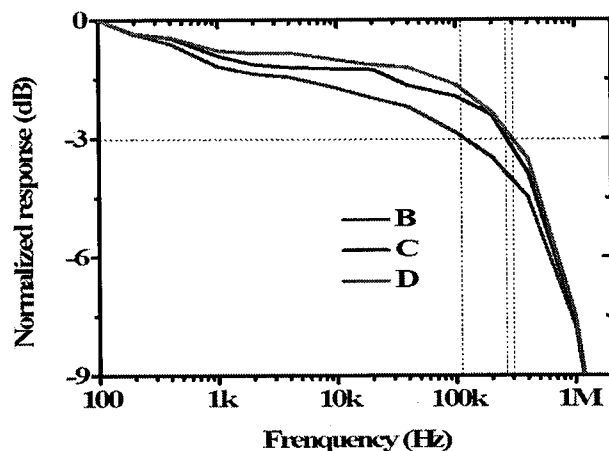


图 2.20 器件 B、C、D 的频率响应 (带宽)

Figure 2.20 Bandwidth of Device B, C and D

可以看到,器件 B 的带宽最小,器件 D 的带宽最大,这样的结果与器件的时间常数也是相匹配的。我们定性做了分析,带宽公式如下:

$$f_{3dB} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (2.8)$$

$$\text{而电容} \quad C = \frac{\epsilon S}{4k\pi d} \quad (2.9)$$

把电容公式代入带宽中

$$f_{3dB} = \frac{2kd}{R\epsilon S} \quad (2.10)$$

所以 f_{3dB} 正比于器件的厚度 d (定性分析,至少是正相关),器件传输层越厚带宽越大,时间就越短。

在上面的分析中我们只考虑了电容的影响,没有考虑载流子传输的影响。接下来,我们再对三个器件加电压后测试器件带宽,如图 2.21。如果只是电容在影响带宽,那么电压是不会改变器件的带宽的,而实验的结果不是这样的。可以看到,加电压后三个器件的带宽都有提高,这说明在同样的器件中渡越时间也会影响带宽,我们利用带宽的另一个公式定性分析

$$f_{3dB} = \frac{3.5}{2\pi\tau_{tr}} \quad (2.11)$$

其中 τ_{tr} 代表载流子的渡越时间,它与载流子迁移率、外加电压有关,器件带

宽会随着电压的升高而增大。可以看出，我们的钙钛矿探测器的带宽不仅与电容有关，与外加电压也有关。

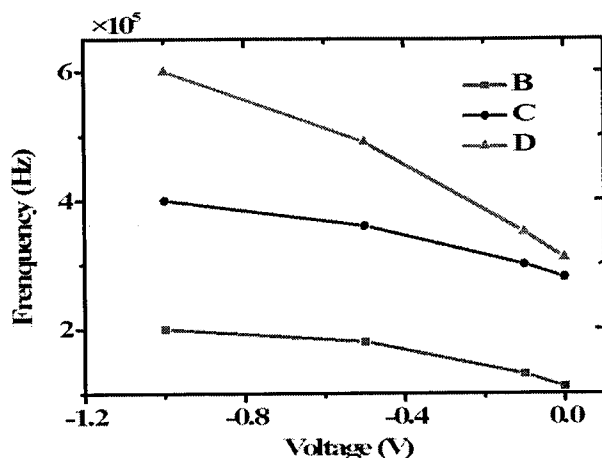


图 2.21 器件 B、C、D 的带宽随电压的变化曲线

Figure 2.21 Bandwith vs voltage of Device B, C and D

可以看到，在 PEDOT 衬底上基于气相辅助液相法，我们制备出了较高质量的钙钛矿薄膜，并用旋涂 PCBM 或蒸镀 C_{60} 作为电子传输层，制备出了良好的光电探测器，这种探测器从本质上看是一种光伏型器件，可以当做太阳能电池使用。但是，这样的探测器外量子效率不会超过 100%，这对于光线不足条件下对光信号的测量带来了问题。相比之下，光电导型(即光增益型)光电探测器可以突破这种限制，并且光谱响应度可以远远大于 1 A/W。通常光增益型光电探测器的实现需要界面材料对载流子进行阻挡以增强电场，如以前的研究工作中把 PEDOT 换做 ZnO 对空穴进行阻挡，而在钙钛矿型器件中 ZnO 会与钙钛矿在受热时进行反应失去光电性质，因此，ZnO 并不适合做钙钛矿

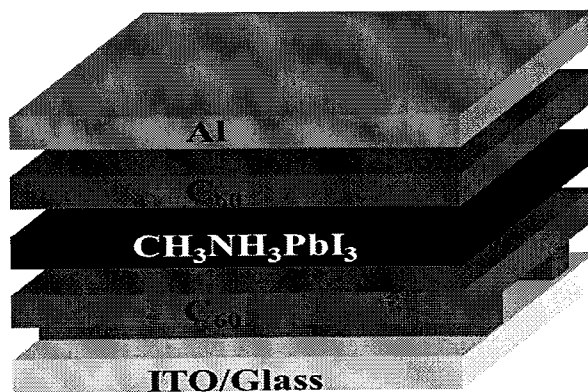


图 2.22 增益器件的器件结构

Figure 2.22 Device structure of gain devices

器件的空穴阻挡层。我们知道, C_{60} 是一种很好的电子传输材料, 它的电子迁移率很高 ($3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$), 而空穴迁移率却非常低, 并且它的 HOMO 能级很深, 是一种较为理想的空穴阻挡型材料。在下面的工作中, 我们用 C_{60} 替代 PEDOT 作为空穴阻挡层制备了增益型光电探测器, 器件结构如图 2.22, 其工作原理图如图 2.23。

光从 ITO 一侧入射, 经过 C_{60} 层后到达钙钛矿层, 钙钛矿层吸收光以后产生激子, 这种激子的激子束缚能很小, 室温就可以将电子空穴分离。在反向电场的作用下, 电子向右侧迁移, 经 C_{60} 层(电子传输层)被 Al 阴极收集。而空穴在电场作用下迁移到 C_{60} (空穴阻挡层)与钙钛矿界面处, 由于 C_{60} 较深的 HOME 能级以及极低的空穴迁移率, 空穴无法通过 C_{60} 层而被限制住, 大量的

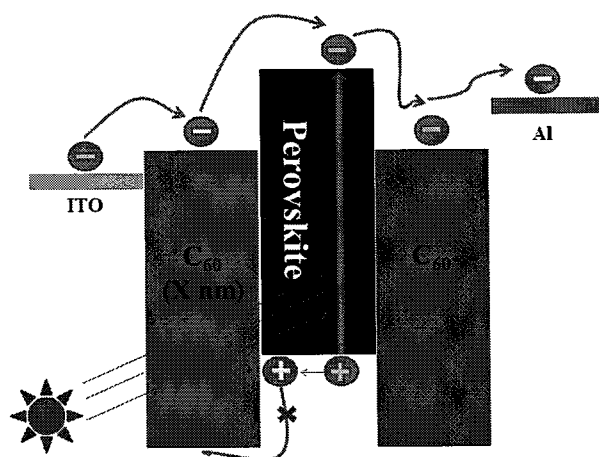


图 2.23 增益器件的工作原理图

Figure 2.23 Schematic diagram of gain devices

空穴在界面聚集。在此处就会形成极强的正电势, 而 ITO 处外加负电势, 这样在 C_{60} 层内形成极强的反向电场, 这个电场与外加电场方向一致, 就会对电场起到增强的效果。极强的电场对于 ITO 层向 C_{60} 层注入电子起到了促进作用, 这样, 大量的电子就会从 ITO 电极注入 C_{60} 层(空穴阻挡层)经过钙钛矿层 C_{60} 层(电子传输层)被 Al 阴极收集。图 2.27 给出了器件在 550 nm 的单色光和 -3 V 偏压下, 外量子效率与 C_{60} 层(空穴阻挡层)厚度的关系。

由图 2.24 可以看出, 当厚度小于 20 nm 时, EQE 与厚度几乎呈指数增加, 超过 20 nm 小于 30 nm 时, EQE 几乎不变, 当厚度大于 30 nm 时 EQE 又缓慢下降。通过前面的原理分析我们知道, C_{60} 层(空穴阻挡层)必须要能阻挡住空

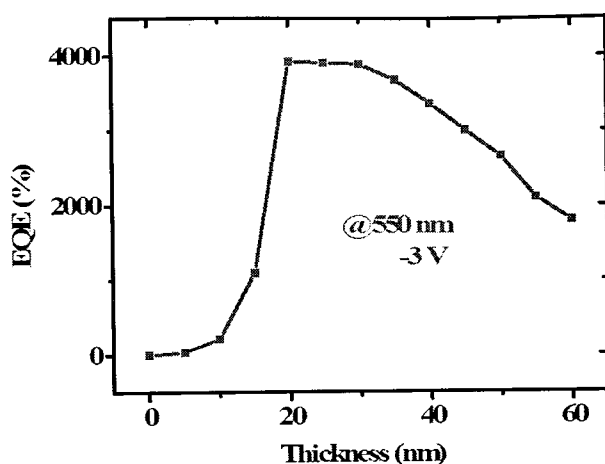


图 2.24 增益探测器的外量子效率与 C_{60} 阻挡层厚度的关系

Figure 2.24 EQE of gain detectors vs the thickness of C_{60}

穴，否则空穴穿过阻挡层被 ITO 收集将成为光伏型器件起不到增益的效果。如果阻挡层太薄阻挡的效果不好，EQE 就会较低，这就是为什么开始一段 EQE 增长较快的原因。足够厚的 C_{60} 能够较好的阻挡空穴时，EQE 会出现饱和的状态。

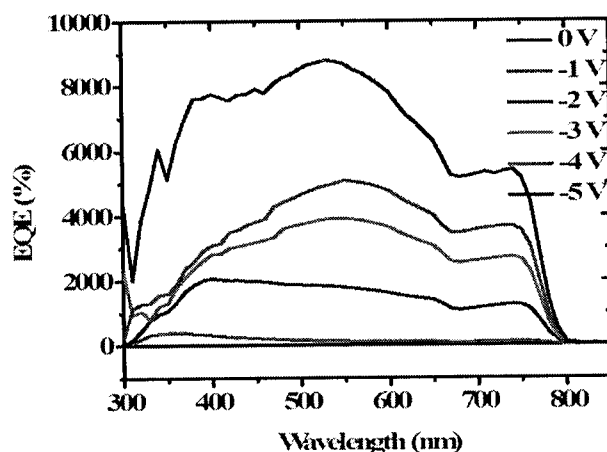


图 2.25 增益探测器的外量子效率与电压的关系

Figure 2.25 EQE vs voltage of gain detectors

态。但是如果 C_{60} 阻挡层太厚，对光线的吸收就会加强，到达钙钛矿层的光会被削弱，这时后半段 EQE 又会下降。通过以上的分析可以看到，20 nm 的 C_{60} 层对于我们的增益器件是最优的厚度。图 2.25 给出了器件的 EQE 与电压的关系。在低电压时，EQE 很小，随着电压增大，器件的 EQE 增大，并且幅度很大，当电压达到 -5 V 时，器件的峰值 EQE 超过 8000%。

我们也研究了增益器件的光谱响应度，光谱响应度是 EQE 与波长的函数，

图 2.25 已经给出器件 EQE 与波长的关系, 经过计算可以得到光谱响应度与波

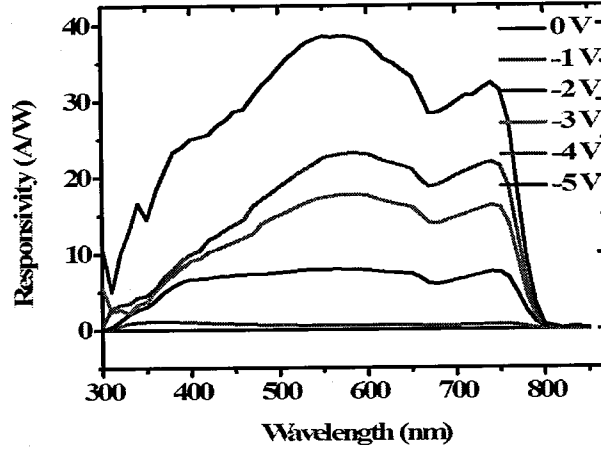


图 2.26 增益探测器的光谱响应度与电压的关系

Figure 2.26 Responsivity vs voltage of gain detectors

长的关系, 如图 2.26。可以看到, 当电压达到 -5 V 时, 器件的光谱响应度达到了 40 A/W, 远大于常规的光伏型探测器的光谱响应度(小于 1 A/W)。

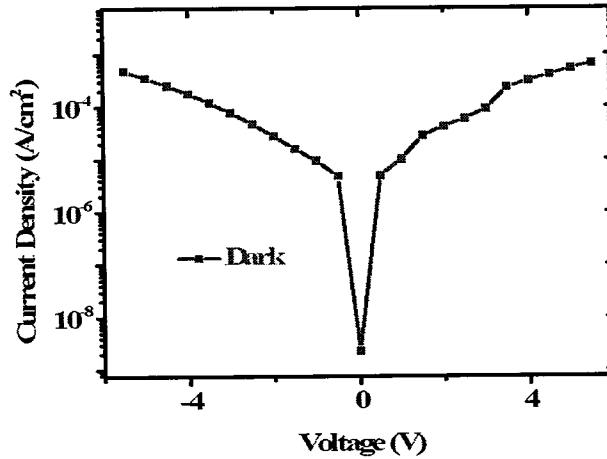


图 2.27 增益探测器的暗态电流密度

Figure 2.27 Dark current density of gain detectors

进一步地, 我们测试器件的暗态电流, 如图 2.27。首先该器件的正向反向电流表现出很弱的整流效果, 说明我们的增益型器件并不是一个整流型器件。此外, 该器件的暗电流很高, 在反向偏压下 -5 V 时电流达到了 3.5×10^{-4} A/cm²。在这个增益器件中 ITO 与 C₆₀ 接触, Al 与 C₆₀ 接触, 因此无论从正向加电压还是从负向加电压, 漏电流都是很容易进入活性层, 这就会造成器件的暗电流很大, 整流效果较差。

通过器件的光谱响应度及暗态电流密度我们可以计算得到器件的归一化探测率，如图 2.28。

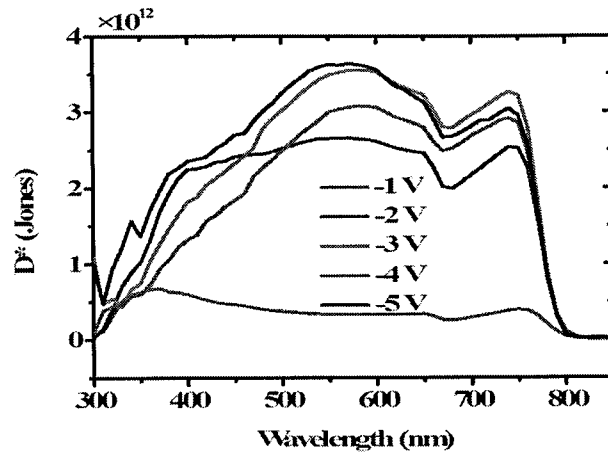


图 2.28 增益探测器的归一化探测率与电压的关系

Figure 2.28 Detectivity vs voltage of gain detectors

可以看到，这种增益型探测器的归一化探测率与常规的光伏型探测器的不同在于随着电压的提高，归一化探测率也在提高。当电压达到-5 V 时，器件的归一化探测率依然可以达到 4×10^{12} Jones，这主要由于器件的 EQE 比常规的器件 EQE 提高 2 个数量级，而常见的光伏型光电探测器当电压达到-5 V 时，器件的暗电流已经非常大，但 EQE 不可能超过 100%，这样常规的光伏型探测器的探测率就远低于增益型光电探测器的探测率。

我们这里的增益型光电探测器主要利用界面对载流子的阻挡，把空穴限制住。而探测器的带宽的大小主要取决于器件对载流子的提取能力，所以增益探测器的带宽会较低，如图 2.29。

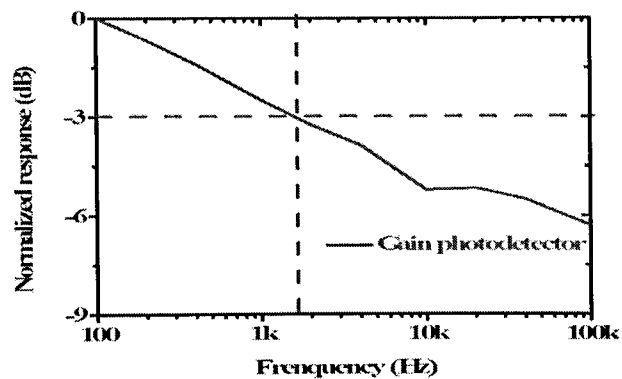


图 2.29 增益探测器的带宽

Figure 2.29 Bandwidth of gain detectors

2.4 本章小结

用不同厚度的 C_{60} 作为电子传输层,制备了四种探测器件,主要结果如下:

1) 没有电子传输层的器件,载流子的复合非常严重, EQE 很低而暗电流非常大; 20 nm 厚的 C_{60} 作传输层制备的器件峰值 EQE (约 60%) 低于 50 nm 和 80 nm 厚的 C_{60} 作传输层制备的器件 (超过 80%), 20 nm 厚的 C_{60} 作传输层制备的器件的暗电流密度 ($2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, -0.1 V) 也比另两种器件的暗电流密度 ($1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, -0.1 V) 大; 但三种器件中载流子的提取效果都很好, 光谱响应度与归一化探测率的变化趋势与外量子效率的变化趋势基本一致。

2) 瞬态时间响应的测试发现, 20 nm 厚 C_{60} 作为电子传输层的器件响应时间最慢 (约 3.2 μs), 80 nm 厚 C_{60} 作为电子传输层的器件响应时间最快 (约 0.9 μs), 带宽测试也发现同样的现象。对器件阻抗的定性分析表明, 带宽的变化规律源于器件的内部电容, 并且除了电容以外, 载流子的渡越时间也在一定程度上影响器件的瞬态响应。

把 PEDOT 一侧用空穴阻挡层 C_{60} 替代制备了增益型探测器, 研究表明:

1) 增益外量子效率的大小取决于阻挡层的厚度, 20 nm 阻挡厚度表现出最好的器件性能。

2) 20 nm 厚 C_{60} 制备的器件, 测试器件的外量子效率、光谱响应度和归一化探测率发现, 这些参数都是随着电压的增大而增大。峰值 EQE 超过 8000%, 光谱响应度超过 35 A/W, 归一化探测率达到 3.5×10^{12} Jones。

3) 增益器件的带宽约为 1 KHz, 这是因为带宽主要取决于载流子的提取能力, 而增益器件必须限制空穴, 这种相反的过程大大降低了瞬态响应。

第3章 具有全光谱响应和窄带(红光)响应的钙钛矿光电探测器

3.1 引言

一切高于绝对零度的物体都会发射红外光，对红外光的探测，尤其是近红外光的探测在成像、通信、生物医药、环境监测等方面具有重要作用。近年来，有大量的文献对近红外光进行探测研究。然而钙钛矿型光电探测器，由于常利用 Pb 作为骨架原子，其探测的波长常常只有 800 nm 左右，这一探测限度仅比可见光稍大，对我们实际想要探测的近红外光是不够的。另外，Pb 是人体不需要的微量元素，对人体的危害极大，在我们的实验中最好少使用或者不使用 Pb。近来有文献对无 Pb 钙钛矿进行探究，虽然取得了一定的进步，但是光谱响应波长很短，外量子效率也远远低于 Pb 基钙钛矿。如图 3.1，这类非 Pb 钙钛矿的 EQE 往往要低于 Pb 基钙钛矿，并且探测波长也较短。^[107]

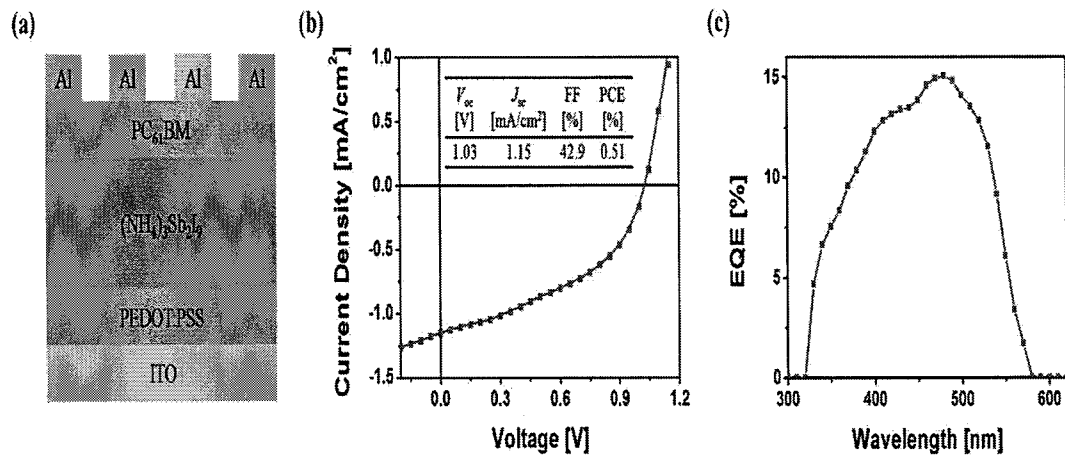


图 3.1 非铅钙钛矿的器件结构，电流-电压曲线以及外量子效率¹⁰⁷

Figure 3.1 Device structure based on Pb-free, J-V and EQE¹⁰⁷

探测器除了对于紫外可见近红外等全光谱进行探测以外，还需要有选择地对某一段波长进行探测，通常这样的探测器需要在全光谱探测器前加滤光片，这就给实验上带来麻烦。最近采用无滤光片的探测器对窄带波长进行探测成为研究热点，这样的窄带探测器对器件结构设计、材料选择等有较高要求。2016 年，黄劲松等^[108]巧妙地利用单晶钙钛矿实现了对窄波段光进行探测。这类窄带探测器的原理在于短波长光在表面被吸收，激子在电极处复合或被表面附近陷阱俘获，长波长的光可以进入的很深，产生的载流子被两极收集后

形成窄带响应。这类探测器也常使用添加染料的办法实现窄带探测，添加进活性层的染料可以把短波长的光吸收，长波长的光可以激发活性层产生响应，形成窄带探测。

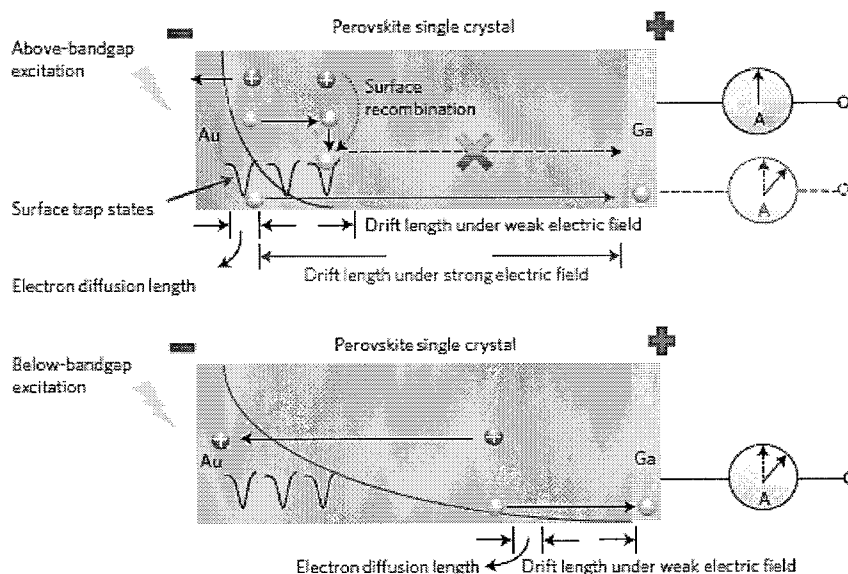


图 3.2 长波长激发产生激子原理示意图¹⁰⁸

Figure 3.2 The Schematic diagram of exciton produced by the long wavelength¹⁰⁸

在这一部分工作中，我们没有采用前面所用到的气相辅助液相法制备钙钛矿，因为实验发现固相 Sn 几乎不与气相碘甲胺反应，所以下面我们采用两步溶液法制备钙钛矿。

首先采用 Sn 取代部分 Pb 的办法成功制备了探测波长接近 1000 nm 的钙钛矿型光电探测器，由于器件的暗电流几乎没有变化，所以在 950 nm 光波长处的探测率仍可以达到 2×10^{12} Jones。在此基础上，我们向钙钛矿中添加染料罗丹明 B，把小于 600 nm 的光吸收而未产生光响应，于是在没有添加滤光片的情况下，探测器实现了半峰宽小于 150 nm 的窄带探测，同时器件的带宽几乎与未添加染料的正常器件一致，实现了只对红光进行探测的窄带钙钛矿探测器。

3.2 实验部分

3.2.1 实验所用材料

本实验所用材料主要包括：透明玻璃/ITO(氧化铟锡)基底，其中 ITO 电极

方块电阻为 $10\ \Omega/\square$ ，厚度约为 $170\ \text{nm}$ ，购买时已经被刻蚀为宽 $4\ \text{mm}$ ，长 $30\ \text{mm}$ 的形状；空穴传输层（阳极缓存层）poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) 型号为 Clevios PVP AI 4083, 购自 H.C.Starck GmbH 公司；碘化铅 (PbI_2) 与碘化锡 (SnI_2) 购自 Sigma-Aldrich 公司；实验所用溶剂 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 及甲苯购自 Sigma-Aldrich 公司；罗丹明 B 购自 Sigma-Aldrich 公司，如图 3.3 给出了罗丹明 B 的结构；富勒烯 (C_{60}) 及其衍生物 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC61BM) 购自中国台湾地区的 Lumtec 公司；所有购买的材料均未提纯处理，购买后直接使用。

甲胺碘 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) 的合成主要参考 X.Li[1] 等人的工作，其具体步骤如下：24 ml 的甲胺 (33 wt% 乙醇, Sigma-Aldrich) 与 10 ml 的碘化氢 (57 wt% 水, Aladdin) 共混，向其中加入 100 ml 乙醇，充分混合后把混合溶液置于冰水混合物中 ($0\ ^\circ\text{C}$) 搅拌两小时。再把溶液置于 $50\ ^\circ\text{C}$ 的水中，采用旋转蒸发的办法将溶剂去除，回收沉淀物，重结晶三次，然后用乙醚冲洗三次。最后得到的粉末在 $60\ ^\circ\text{C}$ 的条件下真空过夜。

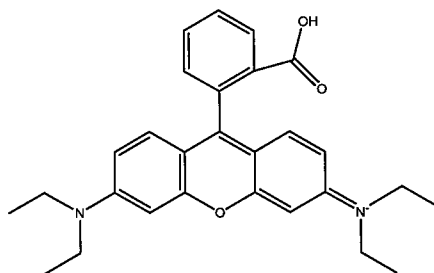


图 3.3 罗丹明 B 结构示意图

Figure 3.3 The Schematic diagram of rhodamine B

3.2.2 器件的制备过程

整个器件的制备过程可以分为 ITO 基底的清洗与处理，阳极缓冲层与活性层的制备，电子传输层与阴极 Al 的蒸镀等，在器件的制备与表征过程中只有活性层的制备与第二章是不同的，其他层的制备过程与器件表征过程与第二章没有差别，在此就不再赘述。

钙钛矿薄膜质量的好坏对于我们做成的钙钛矿器件影响非常大，我们在前一章使用了气相辅助液相法制备钙钛矿。在这部分工作中，我们没有采用这种方法，因为通过试验发现，固相的碘化锡很难与气相的碘甲胺发生反应，所以我们利用了两步旋涂溶液的办法进行实验。

具体步骤如下：称量 668 mg 碘化铅置于小瓶中，向其中加入 1 ml DMF 溶剂，称量 63 mg 碘甲烷置于小瓶中，向其中加入 1 ml 异丙醇溶剂，把两瓶配好的溶液放在手套箱中加热搅拌一夜。旋涂之前，首先把两瓶溶液全部过滤，在已经旋涂好 PEDOT 的基底上滴加 100 μ l PbI_2 /DMF 溶液，3000 rpm/min 旋涂 30 s，把旋涂过的基底放在热台上加热 5 min，冷却后备用。待基底冷却到常温后，向基底上滴加 200 μ l 的 MAI/IPA 溶液，5000 rpm/min 旋涂 30 s 静止一段时间。此时，虽然在基底上旋涂了 PbI_2 与 MAI 但两者只进行了部分反应，还有大量原料未反应，为了使反应尽量充分，我们把基底放在热台上 110 $^{\circ}\text{C}$ 加热 55 min。这样绝大多数原料均反应完全。对于用碘化锡替换碘化铅制备钙钛矿时，维持锡与铅的物质的量恒定，其他过程与制备纯铅钙钛矿完全相同。对于向钙钛矿中掺入染料时，染料的量非常少（大约为 0.01 M）其他过程与纯 Pb 钙钛矿制备过程完全相同。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 理论分析

Pb 作为人体不需要的微量元素对人体的伤害很大，尤其对发育中的婴幼儿。在我们实验中，尽量减少 Pb 的使用对于未来的钙钛矿产业化具有积极意义。为了少用或者不使用 Pb，我们要寻找能够替代 Pb 做骨架原子的金属元素，部分元素周期表如图 3.4 所示，容易想到的是在 Pb 的同族中寻找。Sn 在 Pb 的上个周期，原子半径接近，且能形成同样价态，所以试用 Sn 来代替 Pb。

III	IV	V
B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As
In	Sn	Sb
Tl	Pb	Bi

图 3.4 部分元素周期表示意图

Figure 3.4 Part of periodic table

我们这里的钙钛矿是立方晶体结构，其结构的示意图如图 3.5。在其中一个晶胞中 A (CH_3NH_3) 位于立方体顶角处，B (Pb or Sn)位于立方体中心，X (I) 位于六个面心处，这样钙钛矿可以用 ABX_3 来表示。

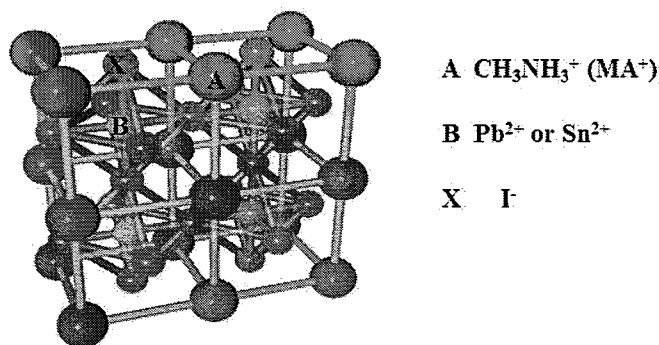


图 3.5 钙钛矿的晶体结构

Figure 3.5 Crystal structure of perovskite

用 Sn 替代 Pb 能否形成钙钛矿结构取决于替代以后钙钛矿的容忍因子能否处于 0.78~1.05 之间。容忍因子用如下公式：

$$\alpha = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_B + r_X)} \quad (3.1)$$

$r_A = 180 \text{ pm (MA}^+)$
 $r_B = 119 \text{ or } 112 \text{ pm (Pb}^{2+} \text{ or Sn}^{2+})$
 $r_X = 220 \text{ pm (I}^-)$

维持 Sn 与 Pb 总物质的量不变，设 Sn 占比为 x ，把 $x=0, 0.15, 0.3, 0.5, 1$ 代入公式(3.1)中，得到结果如图 3.6

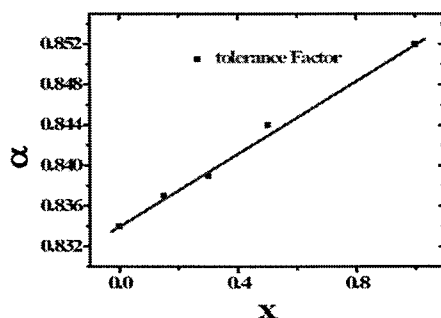


图 3.6 钙钛矿容忍因子与 x 占比的关系

Figure 3.6 Tolerance factor of perovskite vs x

由上图 3.6 可以看出,理论上 Pb 与 Sn 无论以怎样的比例混合都可以是制备出结构稳定的钙钛矿。

3.3.2 实验过程、结果与讨论

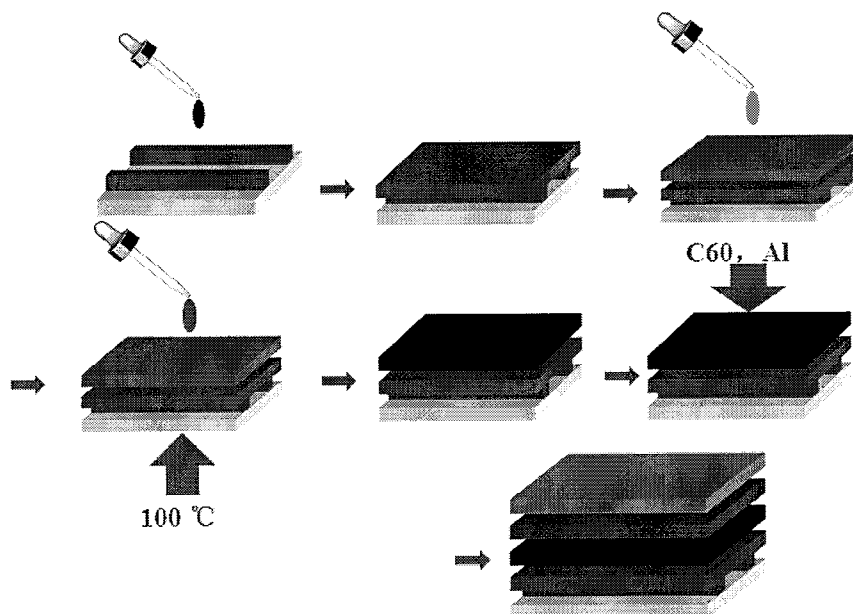


图 3.7 实验过程示意图

Figure 3.7 Schematic diagram of the experiment process

如图 3.7 为实验过程示意图,在上述实验过程中,钙钛矿的制备过程与前一章的气相辅助液相法不同,这一部分我们采用两步溶液法。实验中,首先制备纯 Pb 钙钛矿薄膜,然后对薄膜的光学特性进行表征,如图 3.8 (a)。可以看到,钙钛矿薄膜在 14.2° 处的(110)结晶峰非常明显,而 28.4° 处的(220)结晶峰同样非常明显,这说明钙钛矿薄膜结晶性很好。我们对钙钛矿薄膜的表面也进行了 SEM 扫面,如图 3.8 (b),可以看到,表面形成块状结构,同样说明钙钛矿的结晶性很好。图 3.8 (c)给出了钙钛矿表面的粗糙度(大约 13 nm),这样 50 nm 厚的 C_{60} 可以对薄膜表面进行较好的覆盖。图 3.8 (d)给出钙钛矿薄膜对光谱的吸收,可以看到,大约 800 nm 之后纯 Pb 钙钛矿几乎没有光吸收。

为了进一步表征钙钛矿薄膜的电学特性,我们制备了如图 3.9 (a)所示结构的器件。这些器件的平均 PCE 约为 9.5%, 最优化的 PCE 为 10.8% , 如图 3.9 (b), 红色曲线表示从负电压扫描到正电压, 黑色曲线为从正电压扫描到负电压。这一结果与上一章的结果十分接近, 这说明我们本章采用的两步法与上

一章所采用的气相辅助液相法同样可以制备出较好的钙钛矿薄膜。此外,

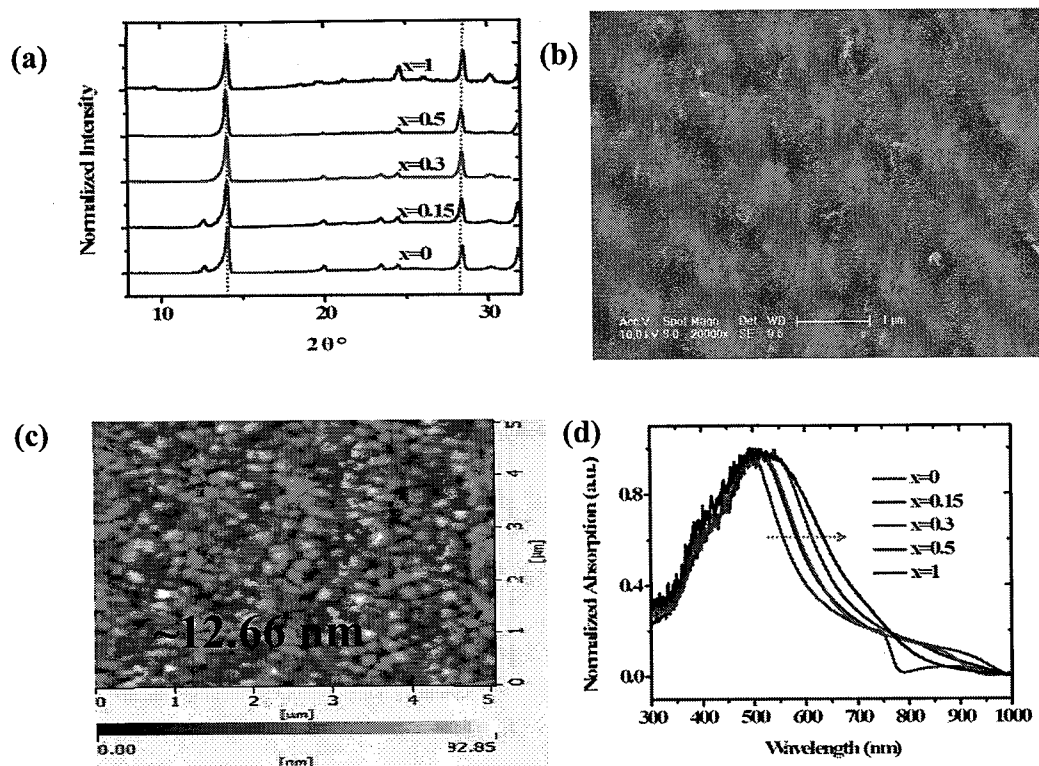
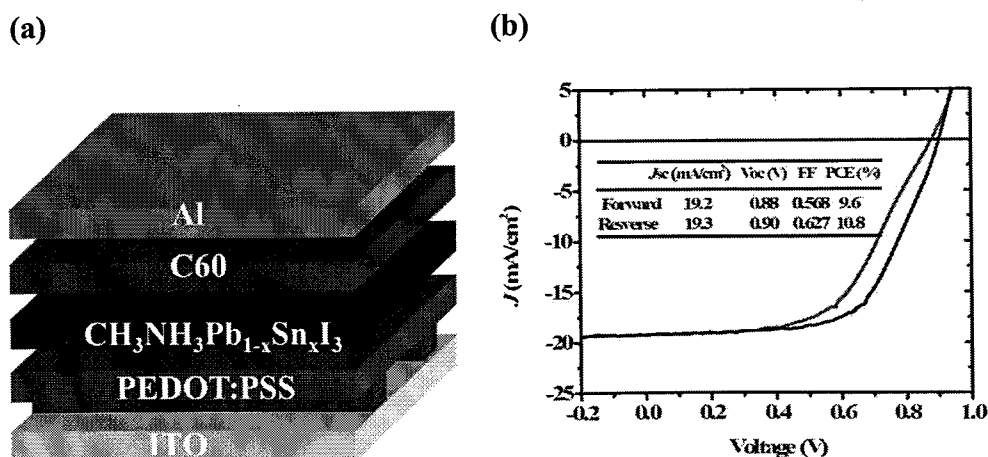


图 3.8 (a) 钙钛矿 ($x=0,0.15,0.3,0.5,1$) 薄膜的 XRD 图; (b) 钙钛矿 ($x=0$) 薄膜的 SEM 图; (c) 钙钛矿 ($x=0$) 薄膜的 AFM 图; (d) 钙钛矿 ($x=0,0.15,0.3,0.5,1$) 薄膜的吸收曲线

Figure 3.8 (a) XRD of perovskite ($x=0,0.15,0.3,0.5,1$); (b) SEM of perovskite ($x=0$); (c) AFM of perovskite ($x=0$); (d) absorption curves of perovskite ($x=0,0.15,0.3,0.5,1$)

我们测试了优化器件的 EQE, 如图 3.9 (c), EQE 积分电流与实际测出的短路电流一致。我们在环境湿度大约 50% 的条件下测试了器件的稳定性, 如图 3.9 (d), 可以看到, 器件的稳定性与上一章一样, 也是非常好的。



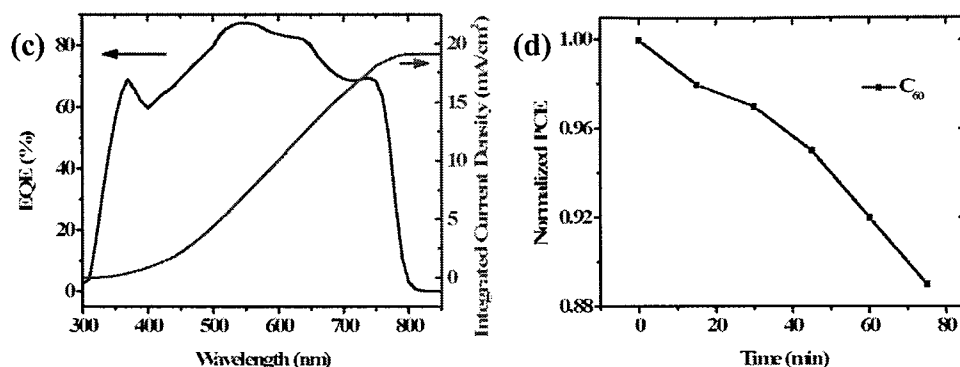


图 3.9 (a) 器件结构; (b) 器件的电流电压曲线; (c) 器件外量子效率(左)与积分电流(右);
(d) 优化器件的稳定性

Figure 3.9 (a) Device structure; (b) J-V of Pb-based perovskite devices; (c) EQE(left) and integrated current (right) of optimized devices; (d) The stability of optimized devices

接下来,我们向钙钛矿中掺入 Sn,维持 Pb 与 Sn 的总物质的量保持恒定,分别制备了五种钙钛矿薄膜 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$, $x=0, 0.15, 0.3, 0.5, 1$ 。其中 $x=0$ 的钙钛矿薄膜作为对比。

首先说明掺入 Sn 以后仍然形成了钙钛矿。我们测试四个薄膜 ($x=0.15, 0.3, 0.5, 1$) 的 XRD 图,如图 3.8 (a)所示,其中 $x=0$ 的钙钛矿的 XRD 作为对比。通过 XRD 图可以看出,掺 Sn 以后钙钛矿依然形成的很好。图 3.10 给出向钙钛矿薄膜中掺入 Sn 后,四个薄膜表面的 SEM 图。可以看到,掺入少量 ($x=0.15$) 后钙钛矿薄膜中小块 (~ 100 nm) 钙钛矿与大块 (500 nm) 钙钛矿共存,这与纯 Pb 钙钛矿薄膜表面的形貌有所不同,纯 Pb 钙钛矿薄膜表面基本都是大块 (~ 500 nm) 钙钛矿。当掺入 Sn 的量较多 ($x=0.3$) 时,钙钛矿薄膜表面基本全是小块钙钛矿 (~ 100 nm),进一步增加 Sn 的量,当 Pb: Sn 为 1: 1 ($x=0.5$) 时钙钛矿薄膜表面的形貌变得粗糙,不易看出块状钙钛矿的边界。当所有的 Pb 全被 Sn 替换以后 ($x=1$),钙钛矿表面已经出现明显的针孔,这说明全用 Sn 替换 Pb 是行不通的。而原子力显微镜 (AFM) 测试的结果,如图 3.11 表明四个薄膜的表面粗糙度都在 15 nm 左右,这样用 50 nm 的 C_{60} 可以对所有钙钛矿薄膜进行较好的覆盖。

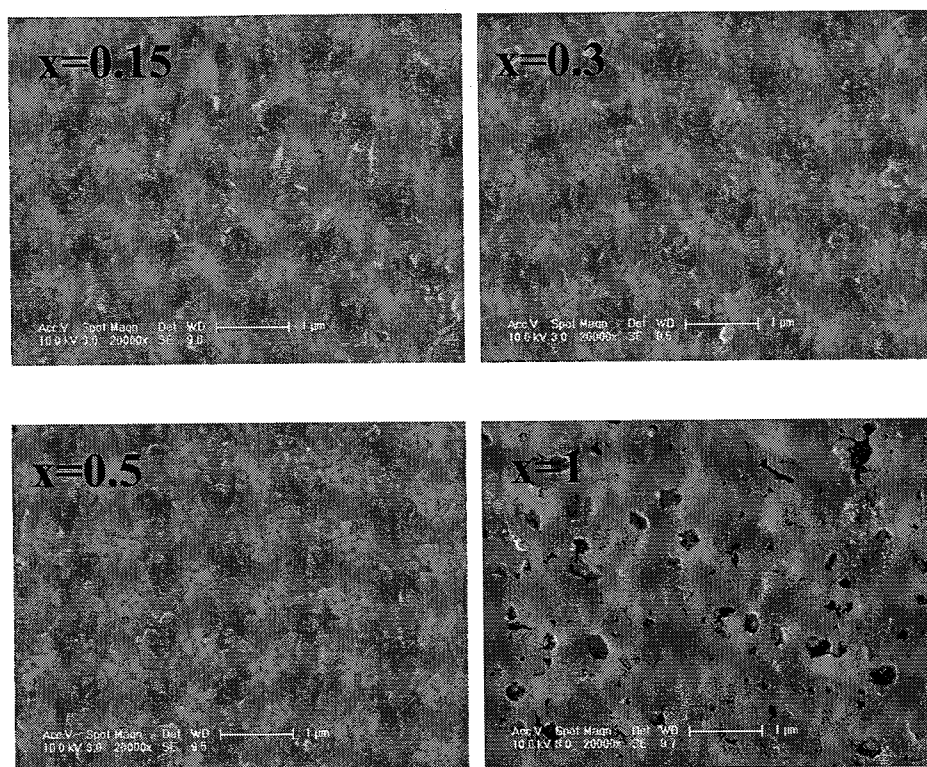


图 3.10 钙钛矿 ($x=0.15,0.3,0.5,1$) 表面的 SEM 图

Figure 3.10 SEM of perovskite ($x=0.15,0.3,0.5,1$)

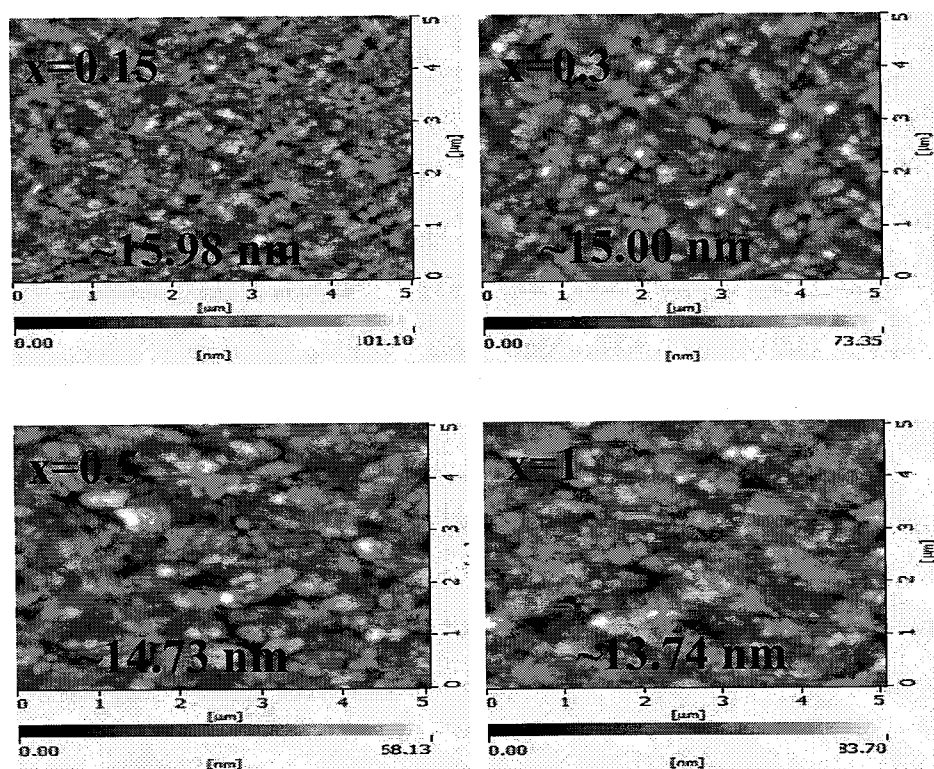


图 3.11 钙钛矿 ($x=0.15,0.3,0.5,1$) 表面的 SEM 及 AFM 图

Figure 3.11 SEM and AFM of perovskite ($x=0.15,0.3,0.5,1$)

接下来我们表征了 Sn 掺杂的钙钛矿探测器件的电学特征。器件结构上面已经提到, 如图 3.9 (a)。首先测试五个器件的外量子效率 (EQE), 如图 3.12。

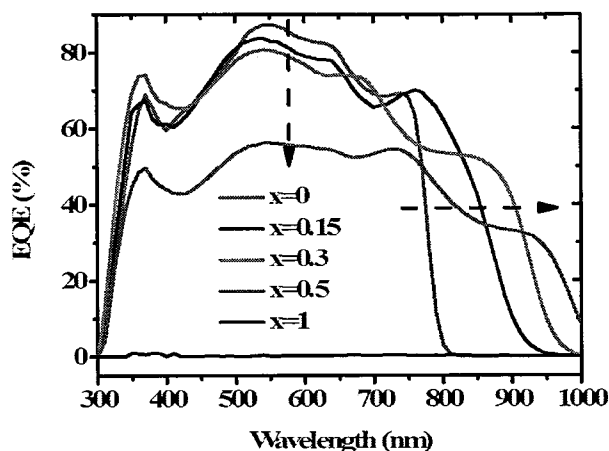


图 3.12 钙钛矿探测器的外量子效率与波长的关系

Figure 3.12 EQE vs wavelength of perovskite detectors

由图 3.12 可知, 随着 Sn 含量的增加 ($x \leq 0.3$), 在可见光部分, 探测器的外量子效率在下降, 但下降的并不明显。 $x=0.5$ 时, EQE 下降的非常明显, 当 $x=1$ 时 (Sn 完全代替 Pb) 探测器的外量子效率下降的非常多, 几乎没有了 EQE 响应。在近红外部分 ($x \leq 0.5$), 光谱响应随着 Sn 含量的增加而拓宽。前面提到的这些器件响应的拓宽情况与薄膜的吸收光谱的拓宽情况是一致的, 如图 3.8 (d)。当 $x=1$ 时, 探测器几乎没有了外量子效率, 这说明完全用 Sn 替换

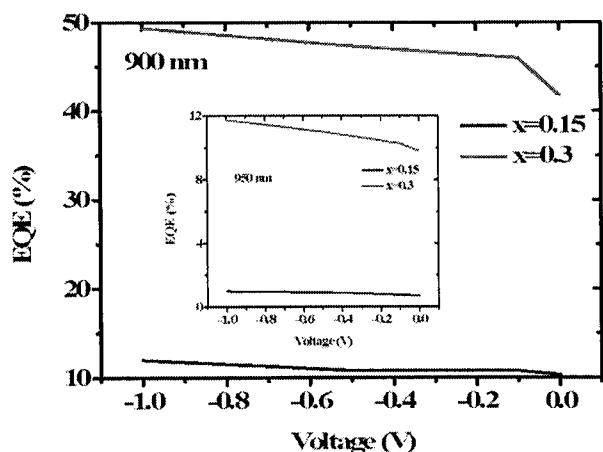


图 3.13 单色光(900 nm 及 950 nm)下外量子效率与电压的关系

Figure 3.13 EQE vs voltages at monochromatic light (900 nm and 950 nm)

Pb 是行不通的, 这里我们重点讨论 $x \leq 0.5$ 时, 器件的效率, 通过四个曲线的对比, 我们可以看出虽然 ($x=0.5$) 的掺杂光谱响应最宽, 但是可见光部分 EQE 与其他三个器件相比下降的太多, 而 $x=0.3$ 的器件与另外两个器件相比, 虽然可见光部分 EQE 略有下降, 但是光谱响应拓的非常宽, 几乎到了 1000 nm。 $x=0.15$ 的器件光谱响应只能到 950 nm。没有掺杂纯 Pb 钙钛矿 EQE 只能到 800 nm。我们进一步研究电压对探测器 EQE 的影响, 如图 3.13。通过对 900 nm 单色光的响应可以看出来, 进行 30% Sn 掺杂的钙钛矿探测器有大约 50% 的外量子效率, 而且电压对其影响很小, 而 15% Sn 掺杂的钙钛矿探测器的外量子效率虽然受电压影响变化不大, 但是 EQE 很低 ($<15\%$)。插图是 950 nm 的单色光 EQE 响应, 可以看出 15% Sn 掺杂的钙钛矿探测器的外量子效率虽然受电压影响变化不大, 但是 EQE 已经降的很低了, 而 30% Sn 掺杂的钙钛矿探测器依然有百分之十几的外量子效率, 而且电压对其影响也不大。通过上面 Sn 不同掺杂比例钙钛矿探测器的外量子效率与波长的关系的研究以及电压对外量子效率影响的研究, 我们可以看到用 Sn 去替换 30%Pb 得到的效果是最好的。

下面重点讨论这一器件与参比器件的不同。

光谱响应度是用来描述入射光转换成光电流比例的参数。通常, 它可以表征探测器对光信号的响应是否有效, 前面已经提到了具体的计算方法, 在这里直接给出掺杂器件与标准器件的对比结果, 如图 3.14。

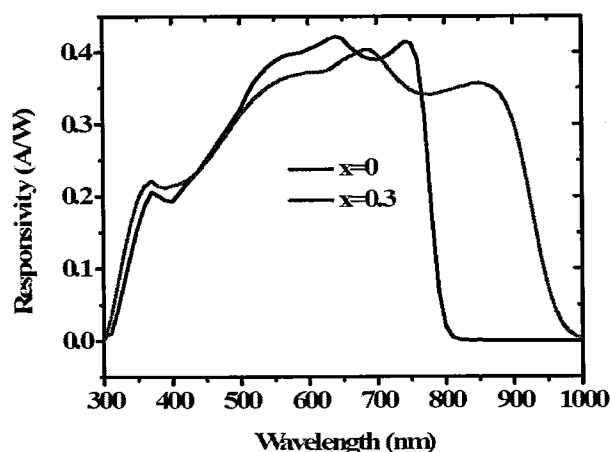


图 3.14 光谱响应度与波长的关系

Figure 3.14 Responsivity vs wavelength

通过图 3.14, 可以更为直观的看出, 掺杂以后可见光部分响应基本没变, 但是曲线整体拓宽了近 200 nm, 表现出优异的器件性能。

暗电流通常被认为是探测器散粒噪声的主要来源, 它的大小直接决定了探测器探测率的大小, 对 $x=0$ 与 $x=0.3$ 两个器件暗态电流测试, 结果如图 3.15。

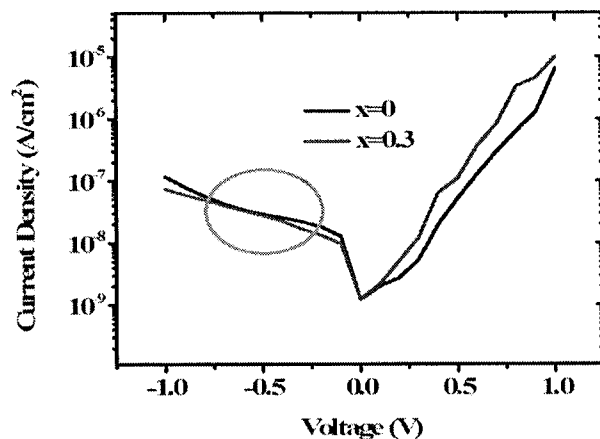


图 3.15 暗态电流密度与电压的关系

Figure 3.15 Dark current density vs voltages

通过暗电流曲线我们发现, 掺杂后器件的暗电流略有降低, 整流效果也没有明显变化, 这说明掺杂并未带来散粒噪声的增加。

在器件光谱响应度与暗态电流基础上, 利用公式 (1.3) 得到器件的归一化探测率, 如图 3.16。掺杂器件的归一化探测率不仅在可见光部分比参比器件大, 而且它比参比器件探测的波长范围宽近 200 nm。以上的研究充分表明, 纯 Pb 钙钛矿中 30%Pb 被 Sn 替换以后, 探测器的探测性能得到较好的提升。

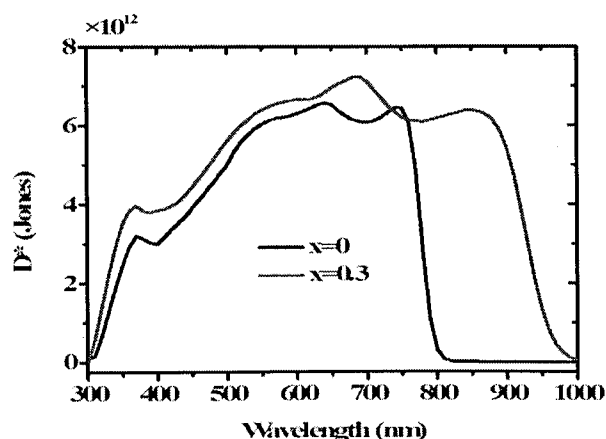


图 3.16 归一化探测率与波长的关系

Figure 3.16 Detectivity vs wavelength

之后，我们对比两器件的瞬态响应。如图 3.17，掺 Sn 以后器件的时间响应明显下降，这说明掺 Sn 后载流子的提取速度有所下降。

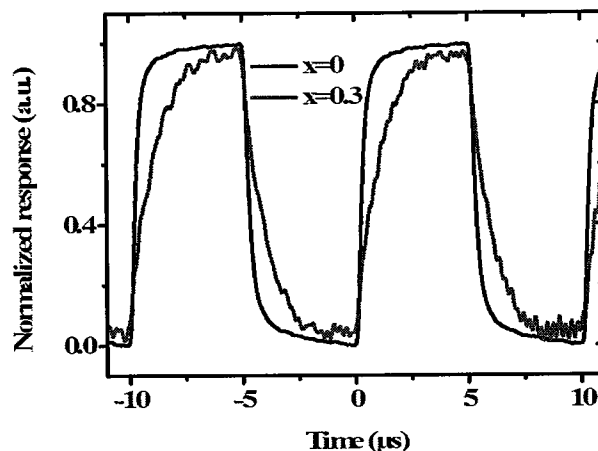


图 3.17 时间响应

Figure 3.17 Time response

我们最后测试器件的频率响应，如图 3.18，参比器件的频率响应大约为 400 KHz，掺杂器件的频率响应大约为 100 KHz，这同样说明掺 Sn 后载流子提取速度下降。综合分析上述实验结果，虽然掺 Sn 后载流子的提取速度有所下降，但是探测器的大多数参数都提高了很多，最重要的是探测波长拓宽到 1000 nm。

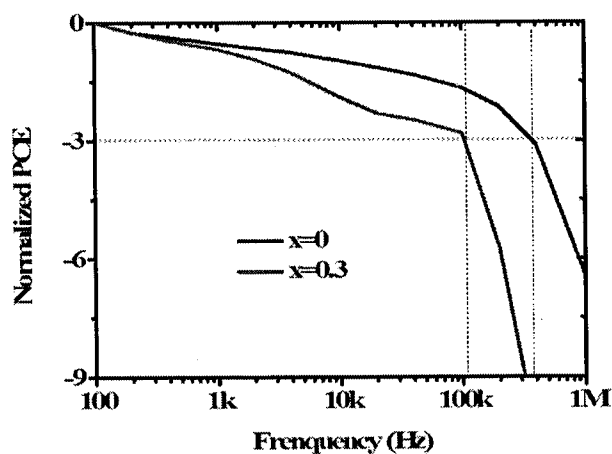


图 3.18 频率响应

Figure 3.18 Frequency response

对于窄带(红光)相应的钙钛矿型光电探测器，制备过程与前面类似。我们向 PbI_2/DMF 溶液中掺入大约 0.01 M 的染料罗丹明 B (Rhodamine B-RhB)，

该染料具有极强的荧光性质，如图 3.19，四种不同溶液的颜色。可以直观看到，掺入染料的溶液基本可以把红光以下的光全部吸收，这样溶液显示出很红的颜色。

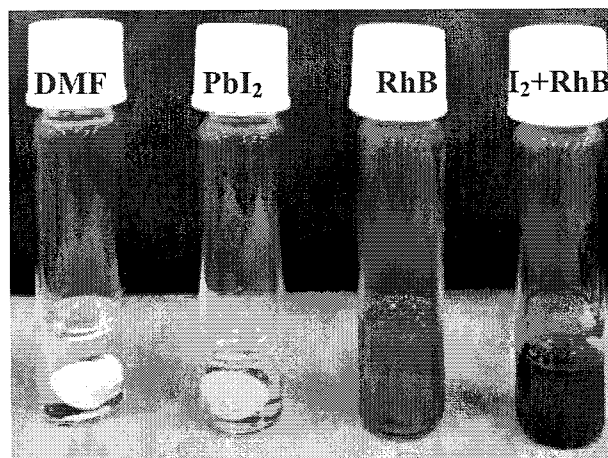


图 3.19 四种不同溶液呈现出不同的颜色

Figure 3.19 Four kinds of solutions show different colours

为了进一步说明染料的吸收效果，我们测试了纯钙钛矿薄膜、掺入染料的钙钛矿薄膜以及纯染料薄膜的吸收光谱，如图 3.20 (a)。根据吸收光谱，可以量化的说明掺染料后薄膜的吸收效果明显增强，尤其是绿光部分。图 3.20 (b)

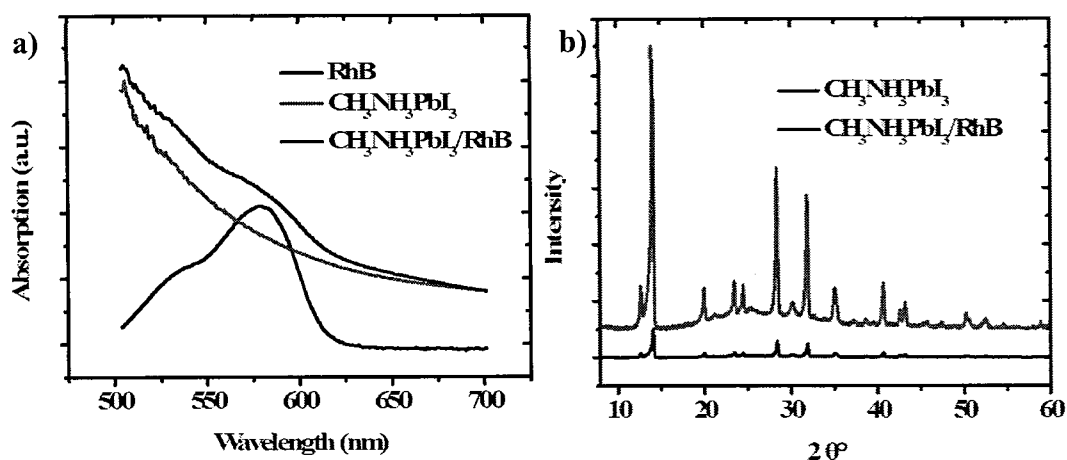


图 3.20 (a)纯钙钛矿薄膜，钙钛矿与染料薄膜以及纯染料薄膜的吸收光谱；(b)纯钙钛矿薄膜以及钙钛矿与染料薄膜衍射峰

Figure 3.20 (a)Absorption of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, RhB and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{RhB}$; (b)XRD of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{RhB}$

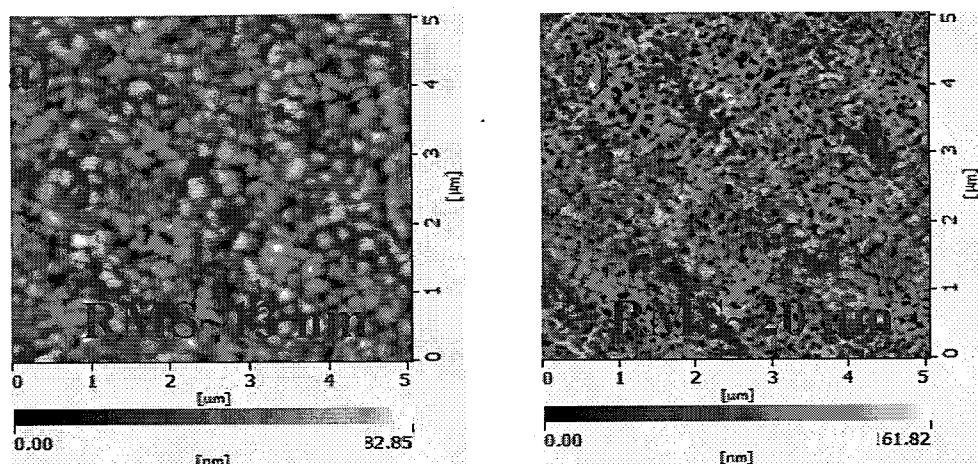


图 3.21 (a)纯钙钛矿的表面原子力图 (b)掺入染料以后的钙钛矿表面原子力图

Figure 3.21 (a) AFM of perovskite thin films; (b) AFM of perovskite/RhB thin films

给出了掺入染料以后薄膜的 XRD 强度的变化,可以看出掺入染料以后薄膜的 XRD 强度下降了近十倍,但钙钛矿的峰值位置没有发生变化,这说明,掺入染料除了对薄膜的吸收产生影响以外,对钙钛矿的晶体结构也产生了影响,但并没有完全破坏钙钛矿晶体结构。我们继续对掺入染料以后的薄膜表面进行原子力扫描,如图 3.21,纯钙钛矿薄膜表面粗糙度大约 13 nm,掺入染料后,表面变粗糙,粗糙度大约为 20 nm。

经过上述光学表征分析,我们知道掺入染料的钙钛矿性质发生变化。下面把上述两个薄膜做成器件,结构与图 3.9 一致,测试器件的光伏性质,如图 3.22 (a)。电池的转换效率由约 10%下降到不足 1%,这表明染料的加入对钙钛矿的影响非常大,使得电池的转换效率几乎消失。为了进一步说明染料对钙钛矿的影响,我们测试两个器件的外量子效率,如图 3.22 (b)。外量子效率的结果同样表明染料对钙钛矿的光伏特性产生了较大影响。

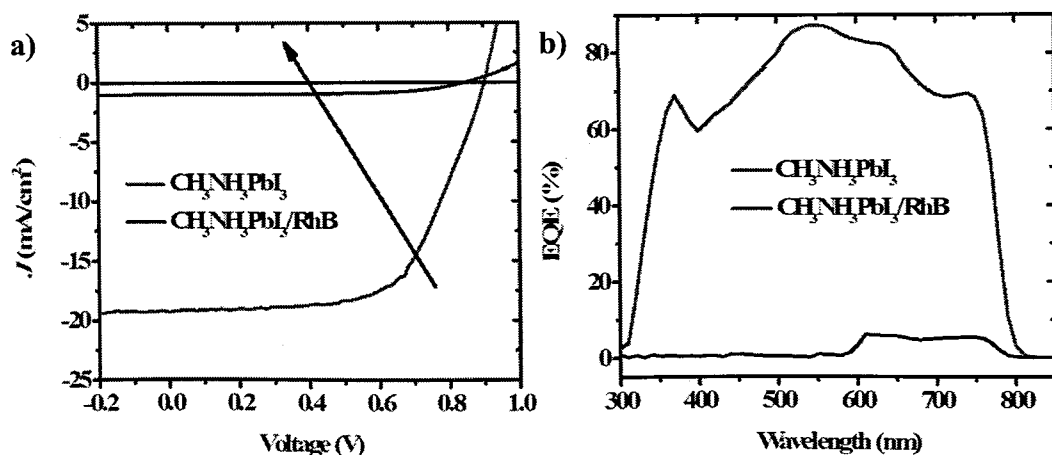


图 3.22 (a)纯钙钛矿电池转换效率曲线及钙钛矿加染料后器件的光电转换效率; (b)两个器件的外量子效率

Figure 3.22 (a) $J-V$ based on perovskite and perovskite/RhB devices; (b) EQE of perovskite and perovskite/RhB devices

进一步, 我们对掺入染料的钙钛矿器件进行研究, 在不同电压下, 测试的外量子效率的结果如图 3.23 (a)。很清楚地看到, 外量子效率只在光波长大于 600 nm 以后有响应, 而在低于 600 nm 以前外量子效率很低, 这是因为罗丹明 B 染料具有极强的光吸收性能, 它把 600 nm 以下的光吸收后不产生激子, 同时染料的掺入在一定程度上改变了钙钛矿的结晶强度, 所以原本 600 nm 以后有 70% 左右 EQE 的器件, 随着染料的加入, EQE 速降到不足 10%。虽然染料的加入在一定程度上降低了纯钙钛矿的外量子效率, 但是它带来的另一个极大的好处是在不需要加滤光片的条件下, 实现了对红光的可选择性探测。

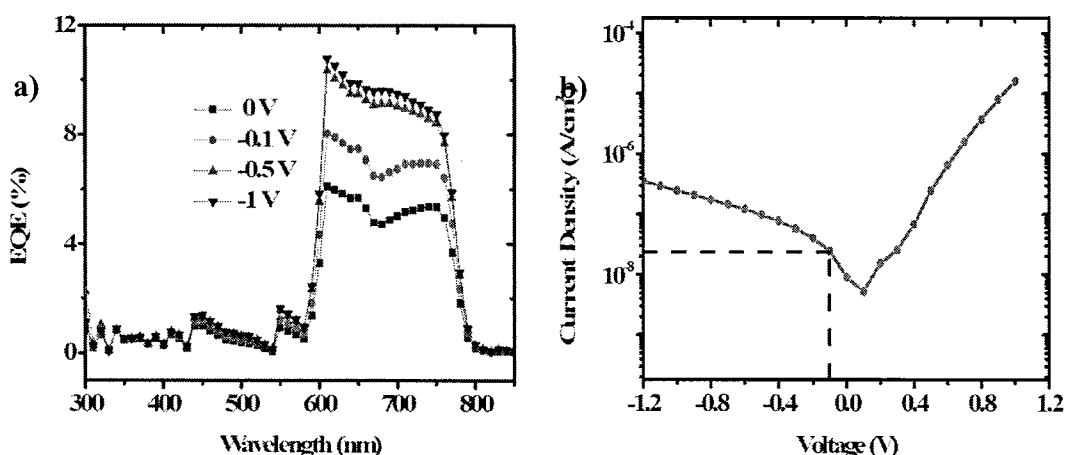


图 3.23 (a)窄带探测器外量子效率随电压的变化; (b) 暗电流密度随电压变化曲线

Figure 3.23 (a)EQE vs voltages based on narrowband (red light) detectors;(b) Dark current density vs voltages

我们测试红光探测器的暗态电流密度, 如图 3.23 (b), 可以看到, 在 -0.1 V 条件下器件的暗电流密度大约为 $2.4 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。

为了得到红光探测器的探测率, 首先通过器件的外量子效率得出器件的光谱响应度, 如图 3.24 (a), 可以看到, 与常规器件相比, 虽然器件的响应度较低, 但是响应度的半峰宽很窄, 只有不到 150 nm, 这说明我们制备的红光探测器的红光选择性很强。

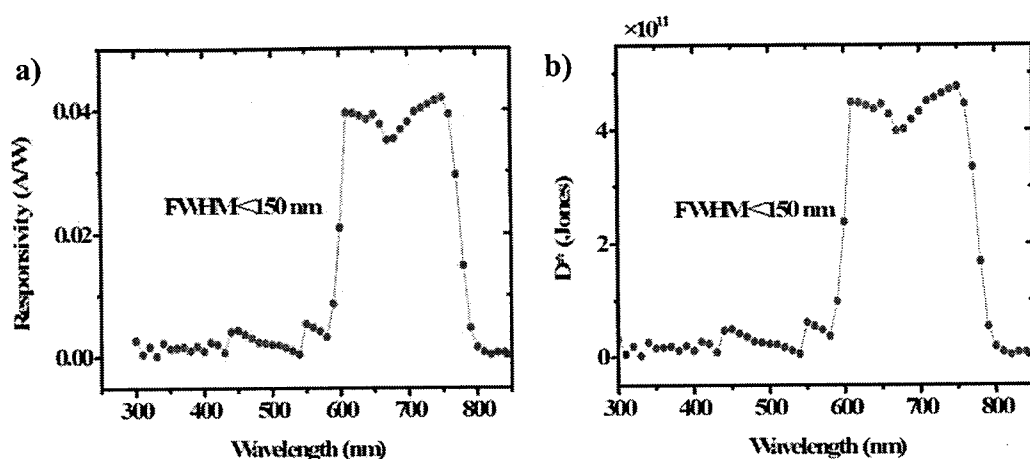


图 3.24 (a)红光探测器在-0.1 V 条件下的光谱响应度;(b) 红光探测器的归一化探测率

Figure 3.24 (a)Responsivity of red light detectors at -0.1 V; Detectivity of red light detectors

已知器件的暗电流密度和光谱响应度, 可以利用公式计算出红光探测器的归一化探测率, 约为 4×10^{11} Jones, 如图 3.24 (b), 同样, 得到的归一化探测率的半峰宽也小于 150 nm, 表现出了较好的光谱选择性。

最后, 测试红光探测器的瞬态响应参数——时间常数和频率响应(带宽)。如图 3.25 (a)给出了红光探测器在 25 μ s 脉冲光激励下, 器件的响应时间。由于该器件的光伏性质较弱, 在脉冲光照射下产生的信号噪声较大, 但整体上可以看出器件的上升时间大约 2.1 μ s, 下降时间大约 2.3 μ s。图 3.25 (b)给出了红光探测器的带宽, 大约为 100 KHz, 比常规钙钛矿器件的带宽(约 400 KHz)略低。

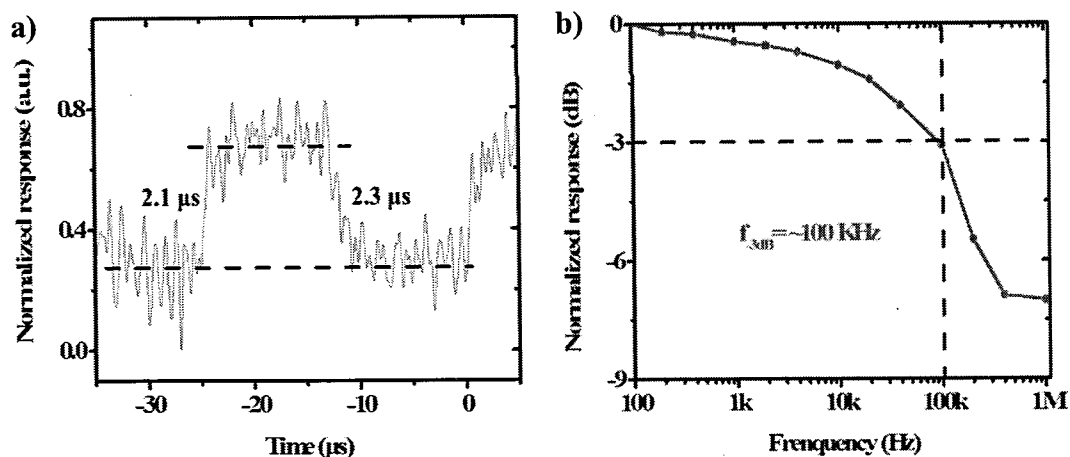


图 3.25 (a)红光探测器的时间常数;(b) 红光探测器的带宽

Figure 3.25 (a)Time response of red light detectors; (b)Bandwith of red light detectors

3.4 小结

首先证明两步旋涂溶液的办法可以制备出较好的钙钛矿薄膜，然后向钙钛矿中添加Sn替换部分Pb，制备不同Pb-Sn比例的钙钛矿光电探测器件，主要结果如下：

1) 通过900与950 nm的单色光外量子效率对比发现，用Sn替换30%的Pb效果最好，并且掺入Sn后基本不改变可见光部分的外量子效率。

2) 替换30%的Pb后，探测器件峰值EQE超过80%，暗电流密度在-0.1 V条件下达到 $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ，归一化探测率超过 $7 \times 10^{12} \text{ Jones}$ ，带宽约为100 KHz。

3) 可以看到，用Sn替换30%的Pb制备钙钛矿光电探测器件起到了拓宽光谱响应的效果，光谱范围大约拓宽了200 nm。

在纯Pb钙钛矿中掺入染料若丹明B，实现了窄带红光探测。主要结果如下：

1) 掺入染料的钙钛矿器件只对红光有响应（600~800 nm），半峰宽大约100 nm，在红光探测范围内，外量子效率大约为10%，光谱响应度大约为0.04 A/W，归一化探测率大约为 $4 \times 10^{11} \text{ Jones}$ ，在-0.1 V条件下，暗电流密度约为 $2.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。

2) 掺入染料以后，器件的光伏响应有所降低，对时间常数进行傅里叶变换后发现红光探测器的带宽约为100 KHz。

第4章 钙钛矿插入层对聚合物探测器的影响

4.1 引言

以聚合物为活性层制备光伏器件也是一个重要的研究方向。聚合物材料可用溶液法制备，加工工艺简单，展示出了广阔的应用前景。在众多聚合物材料中，poly(diketopyrrolopyrrole-terthiophene (PDPP3T)是常见的应用于光伏器件（太阳能电池和探测器）的一种材料，这种材料带隙窄，光电转换效率高（~50%），因此倍受人们的关注。如图4.1，^[71]可以看到，这类材料制备的探测器光谱响应可以达到1000 nm，但是可见光部分的外量子效率与钙钛矿器

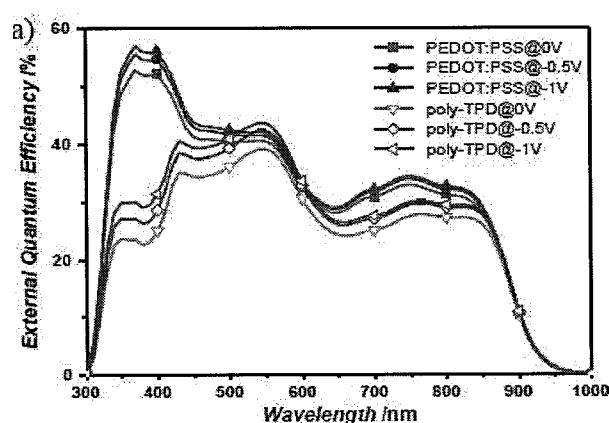


图 4.1 以 PDPP3T 为活性层的探测器件外量子效率

Figure 4.1 EQE of photodetectors based on PDPP3T

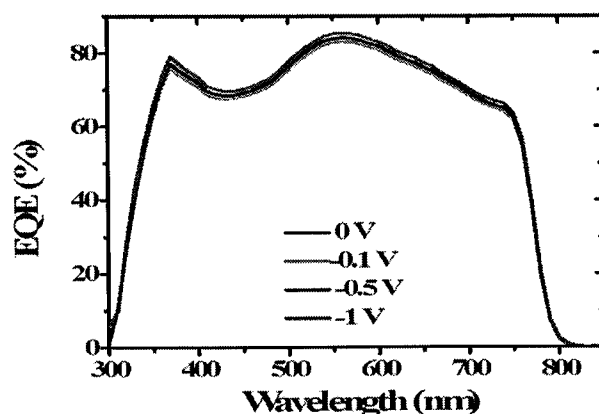


图 4.2 常见的钙钛矿器件的外量子效率与波长的关系

Figure 4.2 EQE vs wavelength based on common perovskite devices

件比较起来是较低的，常见的钙钛矿器件外量子效率如图 4.2。^[101]

可以看到，钙钛矿 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 探测器的外量子效率虽然高，但是探测波长较短，聚合物 (PDPP3T) 探测器可见光区外量子效率虽然没有钙钛矿探测器的高，但是探测波长较长，因此利用两种材料的优势把钙钛矿材料引入聚合物探测器中，提高聚合物探测器在可见光区的外量子效率，做出探测波长范围宽，外量子效率高的探测器是本章工作的重点。

与上一章在纯 Pb 钙钛矿中掺杂 Sn 来拓宽探测波长的思路不同，在这一章，我们把钙钛矿引入到聚合物探测器中，这样不但可以提高聚合物探测器在可见光部分的外量子效率，同时钙钛矿的引入也降低了器件的暗电流，提高了光谱响应度与归一化探测率，而且基本没有影响聚合物对于近红外光的吸收，表现出了优异的探测性能。

4.2 实验部分

4.2.1 实验所用材料

透明玻璃/ITO(氧化铟锡)基底，其中 ITO 电极方块电阻为 $10 \Omega/\square$ ，厚度约为 170 nm，购买时已经被刻蚀为宽 4 mm，长 30 mm 的形状；空穴传输层（阳极缓存层）poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)型号为 Clevios PVP AI 4083,购自 H.C.Starck GmbH; 碘化铅 (PbI_2) 购自 Sigma-Aldrich 公司；实验所用溶剂 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 及甲苯购自 Sigma-Aldrich 公司；富勒烯 (C_{60}) 及其衍生物 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid

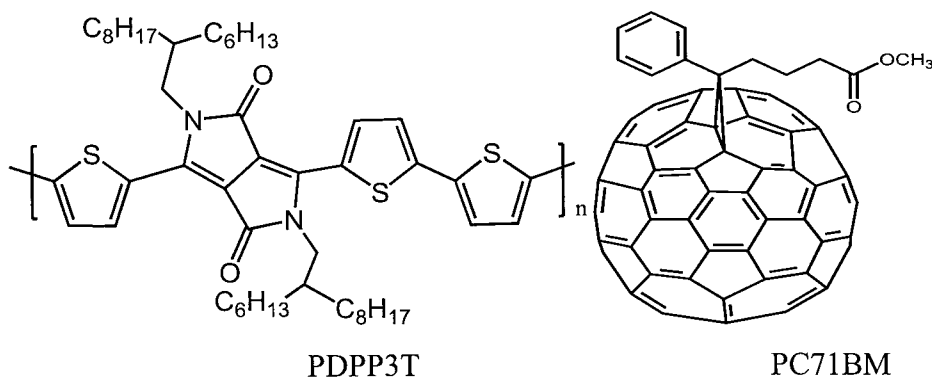


图 4.3 本实验所用部分有机材料分子结构图

Figure 4.3 Schematic diagram of some organic materials in the experiment

methyl ester(PC61BM)购自中国台湾地区的 Lumtec 公司；聚合物给体 PDPP3T 来自 Organtec 公司，数均分子量大于 240 KDa。所有购买的材料均未提纯处理，购买后直接使用，部分材料的分子结构如图 4.3 所示。

4.2.2 器件制作工艺

这一部分我们重点介绍 PDPP3T: PC71BM 薄膜的制备过程。称量 5 mg PDPP3T 与 10 mg PC71BM 置于 1 ml 氯苯中，过夜加热搅拌后，向其中加入 1,8-diiodooctane 来改善载流子的传输性能，溶液旋涂到基底后，将基底转移至蒸发室中，蒸镀电极。器件的表征过程与前面类似，这里不再赘述。

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 器件结构与钙钛矿薄膜的表征

本章所涉及到的器件结构如图 4.4 a)，ITO 作为阳极，PEDOT:PSS 作为空穴传输层，钙钛矿层作为可见光吸收层(增强 PDPP3T 可见光吸收)，不同比例的 PDPP3T:PC71BM 作为近红外区吸收层。图 4.4 b)给出器件各层的能级情况。

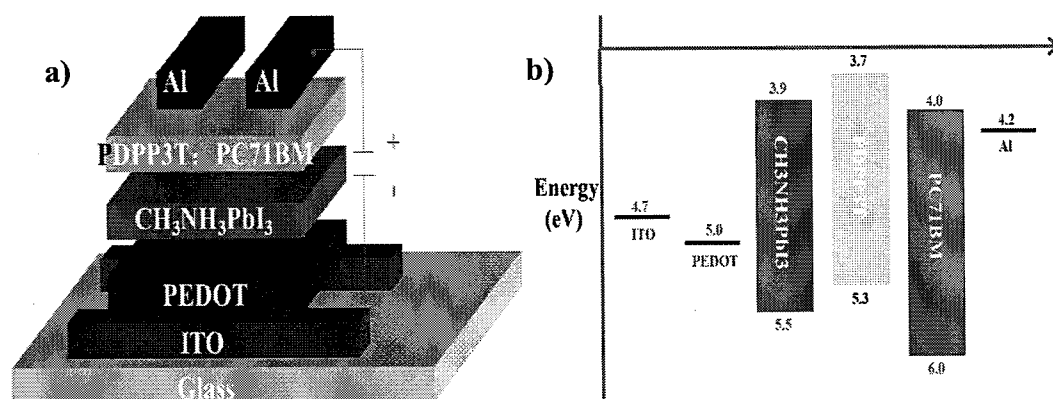


图 4.4 a)器件结构; b)各种材料的能级

Figure 4.4 a) Device structure; b) energy level of Materials in the experiment

高质量的钙钛矿层对于实现高效率是非常关键的因素。在过去几年里，有大量的制备钙钛矿的方法被报道出来，例如第二章所用到的气相辅助液相法。然而，这种方法需要 150 °C 的高温，而且退火时间较长（约四小时），而第三章所用到的两步法退火温度低，所需时间短，操作起来较为方便，按照这种方法制备的钙钛矿薄膜通过 XRD 与 SEM 表征结果如图 4.5，可以看到，钙钛矿峰较强烈，且从插图可以看到形成了块状钙钛矿。

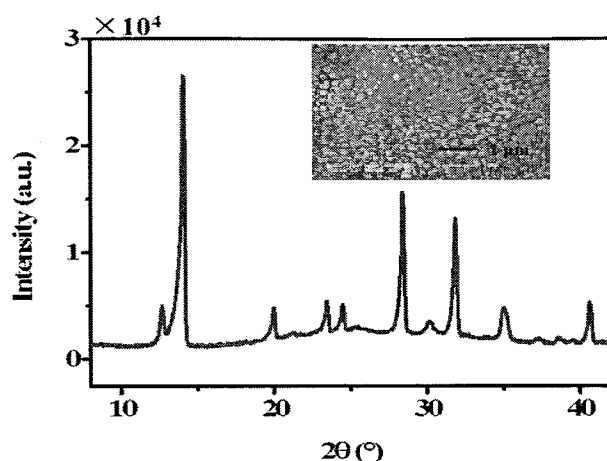


图 4.5 钙钛矿薄膜的 XRD 图谱，插图是钙钛矿薄膜的 SEM 图

Figure 4.5 XRD of perovskite thin films, SEM of perovskite (inset)

接下来，我们制备了钙钛矿器件，命名为器件 A，结构为：

ITO/PEDOT/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PC71BM/Al。对这些器件进行电池性能测试，器件的电池性质如下，开路电压 $V_{oc}=0.9\text{--}1.1\text{ V}$ ，短路电流 $J_{sc}=18.9\text{--}20.2\text{ mA/cm}^2$ ，填充因子 $\text{FF}=0.59\text{--}0.70$ ，得到的电池 $\text{PCE}=10.9\text{--}14.2\%$ 。图 4.6 给出大致上的平均 $J\text{--}V$ 曲线，黑色曲线从正向扫描到负向，红色曲线从负向扫描到正向，插入的表格是正向与负向扫描以后的结果。这里电池的磁滞效应大约为 6%，我们

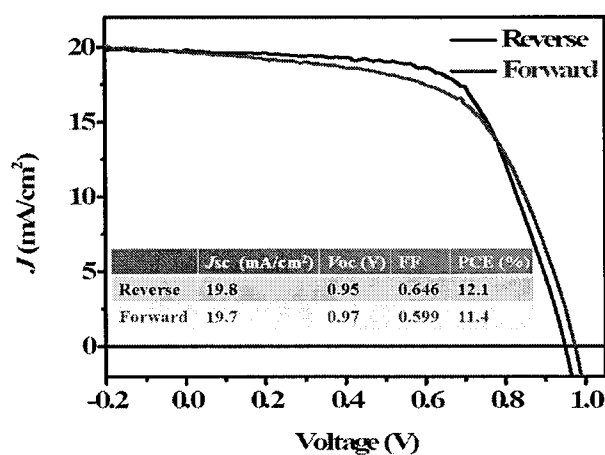


图 4.6 黑色曲线表示电压从正向扫描到负向，红色曲线表示电压从负向扫描到正向

Figure 4.6 Black curve represents voltage scan direction from forward to reverse, Red curve represents voltage scan direction from reverse to forward

认为磁滞效应产生的原因是由于器件中有电容，从正向扫描时，电压给电容充电，后电容释放电流。从负向扫描时电压无法给电容充电，电池在光照射

下产生电流，光生电流给电容充电，所以最终的结果是正向向负向扫描的结果比负向向正向扫描的结果高些。

4.3.2 探测器的参数测试

相对于器件 A: ITO/PEDOT/CH₃NH₃PbI₃/PC71BM/Al, 为了便于研究, 我们定义器件 B: ITO/PEDOT/PDPP3T:PC71BM(1:2)/Al, 器件 C: ITO/PEDOT/CH₃NH₃PbI₃/PDPP3T:PC71BM(1:2)/Al。

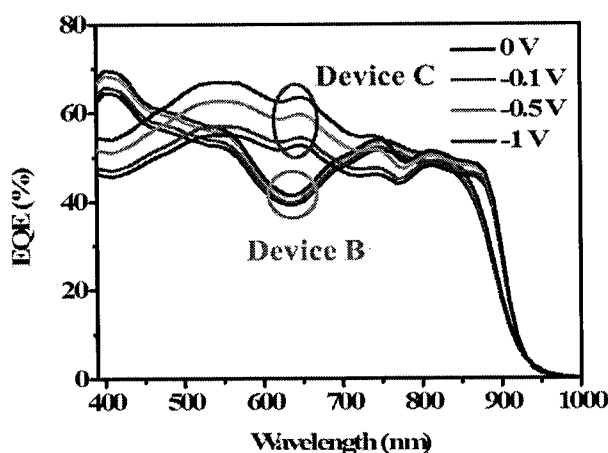


图 4.7 器件 B 与器件 C 在不同电压条件下的外量子效率与波长的关系

Figure 4.7 EQE vs wavelength of device B and C at different voltages

器件 A、B 和 C 的不同在于器件 A 中钙钛矿作可见光吸收层，红外光吸收层部分不含 PDPP3T，相当于红外光吸收层中 PDPP3T 与 PC71BM 的比例为 0:2，器件 B 光敏层是 PDPP3T: PC71BM，比例为 1:2，不含有钙钛矿层。器件 C 的光敏层是钙钛矿与红外光吸收层。首先，我们测试了器件 B 与器件 C 在不同电压下的外量子效率，如图 4.7，可以看到，在大部分可见光区，器件 C 比器件 B 外量子效率提高了很多，尤其在 -1 V 条件下，器件 C 比器件 B 的外量子效率大幅度提高，这一结果与图 4.8 所显示的吸收曲线一致。通过吸收曲线可以看出，钙钛矿与聚合物薄膜的吸收明显强于单独聚合物或单独钙钛矿的吸收强度。

光谱响应度可以反映探测器对光信号的响应效率，通常可以用下面的公式计算（在前面提到过）

$$R = \frac{EQE \cdot q}{h\nu} \quad (4.1)$$

其中, q 是电子的电荷量, h 是普朗克常量, μ 是入射光的频率。

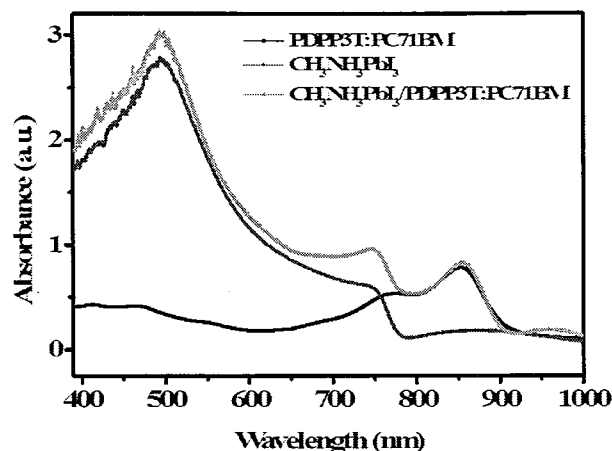


图 4.8 PDPP3T: PC71BM, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PDPP3T:PC71BM}$ 的吸收曲线

Figure 4.8 Absorption of PDPP3T: PC71BM, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/$

PDPP3T:PC71BM

图 4.9 给出了器件 B 与器件 C 在 -0.1 V 与 -1 V 条件下的光谱响应度, 可以看出, -0.1 V 时器件 C 的值比器件 B 的值稍大, -1 V 时, 效果更为明显。

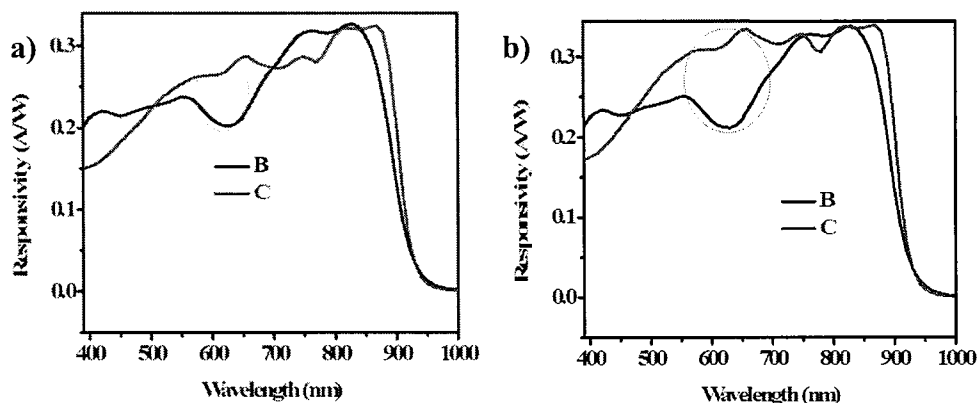


图 4.9 器件 B 与器件 C 光谱响应度 a) 为 -0.1 V 条件下的结果, b) 为 -1 V 条件下的结果

Figure 4.9 Responsivity of device B and C, a) at -0.1 V, b) at -1 V

器件 B 与器件 C 的暗态电流特征曲线如图 4.10, 从暗电流曲线可以看到, 两个器件的整流效果都比较好。器件 B 在 -0.1 V 下, 得到了很低的暗电流密度, 约为 $1.9 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。与器件 B 相比, 器件 C 在 -0.1 V 条件下暗电流密度更低约为 $3.6 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 。器件 B 的整流比约为 $10^5 (\pm 1 \text{ V})$, 器件 C 为 $10^4 (\pm 1 \text{ V})$, 很明显, 引入的钙钛矿成功地降低了器件的暗电流, 但它也使得器件 C 的整流比下降, 这很可能是由于钙钛矿层与 PDPP3T 之间存在载流子的复合

损失。无论怎样，插入的钙钛矿层降低了器件的暗电流密度，类似的现象在我们已经发表的文章中也有发现。

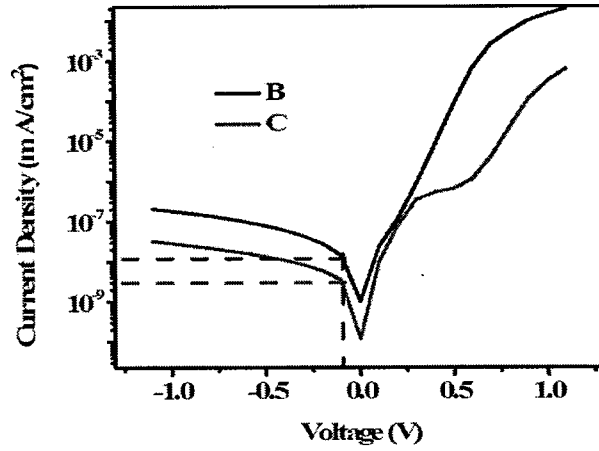


图 4.10 器件 B 与器件 C 的暗态电流密度与电压的关系

Figure 4.10 Dark current density vs voltages based on device B and C

归一化探测率是探测器的一个非常重要的参数，我们在前面已经提到过，它的计算公式如下：

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2qJ_d}} \quad (4.2)$$

利用这个公式求解归一化探测率的前提是认为散粒噪声主要来源于暗电流，通过已经得到的器件 B 与器件 C 的光谱响应度和暗电流密度，就可以计算得到器件的归一化探测率，如图 4.11。通过图 4.11 可以看出，器件 B 与器件 C 的归一化探测率的变化趋势与外量子效率的情形类似，器件 C 的归一化探测

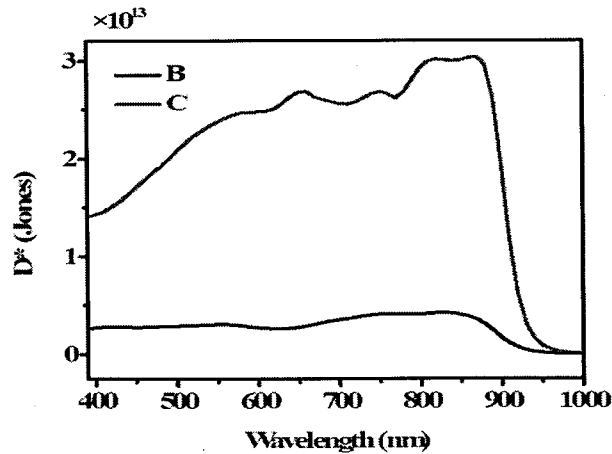


图 4.11 器件 B 与器件 C 在 -0.1 V 条件下的归一化探测率

Figure 4.11 Detectivity of device B and C at -0.1 V

率高于器件 B 的归一化探测率，并且它的峰值接近 3×10^{13} Jones。

4.3.3 外量子效率提高的机理研究

理解外量子效率提高的机理是优化器件参数的关键，为了解释器件 C 的外量子效率提高的原因，我们制备了器件 D，结构为 ITO/PEDOT/CH₃NH₃PbI₃/PDPP3T:PC71BM/Al，与器件 C 不同之处在于 PDPP3T:PC71BM 的比例为 0.5:2。这样接下来我们重点研究器件 A，器件 C 和器件 D，它们的结构为：

器件 A：ITO/PEDOT/CH₃NH₃PbI₃/PDPP3T:PC71BM (0:2)/Al；

器件 D：ITO/PEDOT/CH₃NH₃PbI₃/PDPP3T:PC71BM (0.5:2)/Al；

器件 C：ITO/PEDOT/CH₃NH₃PbI₃/PDPP3T:PC71BM (1:2)/Al。

可以看出不同之处仅为红外吸收部分所使用的 PDPP3T 含量。

图 4.12 给出了 0 V 条件下，三个器件的外量子效率，器件 A 的外量子效率峰

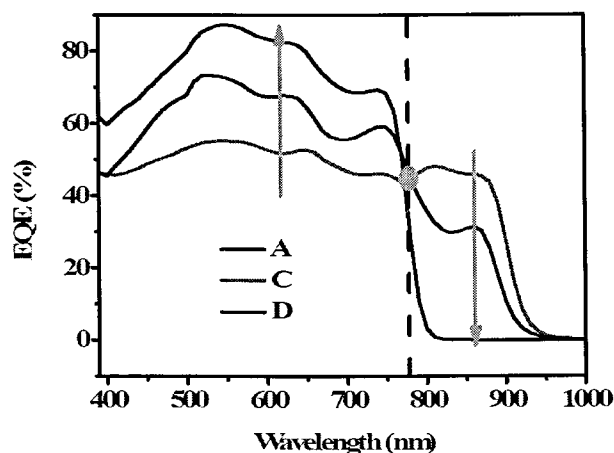


图 4.12 器件 A、C 和 D 在不加偏压条件下的 EQE 与波长的关系

Figure 4.12 EQE vs wavelength based on device A, C and D at 0 V

值超过 80%，并且光波长超过 800 nm 以后器件基本没有了吸收，这受限于钙钛矿本身的禁带宽度。器件 C 与器件 D 表现出两部分不同的外量子效率变化趋势，这两部分以 780 nm 的波长作为分界：(i) 波长小于 780 nm 时，器件 D 的外量子效率高于器件 C 的外量子效率；(ii) 波长大于 780 nm 时，外量子效率的结果与 (i) 的结果相反，器件 C 的外量子效率大于器件 D 的外量子效率。很明显，器件 A、C 和 D 之间的不同在于 PDPP3T 含量的不同，可见光区的 EQE 随着 PDPP3T 含量的增加而减少，近红外区的 EQE 随着 PDPP3T 含量的增加而增加。

钙钛矿对近红外光是没有吸收的,这样近红外光只能被 PDPP3T:PC71BM 层所吸收,近红外光被吸收之后,激子在 PDPP3T 与 PC71BM 的界面处发生分离,由于钙钛矿是双极传输型材料,空穴可以经过钙钛矿层,被 ITO/PEDOT 收集,同时电子经 PC71BM 传输后被 Al 电极收集。为了说明载流子的传输机制,图 4.13 给出了器件 A、C 和 D 的电荷分离过程示意图,在钙钛矿层中,激子分离以后,空穴可以自由的传输并被 ITO 阳极收集,然而,电子必须经过红外吸收层被 Al 电极收集,这带来了一个问题,在红外吸收层中 PC71BM

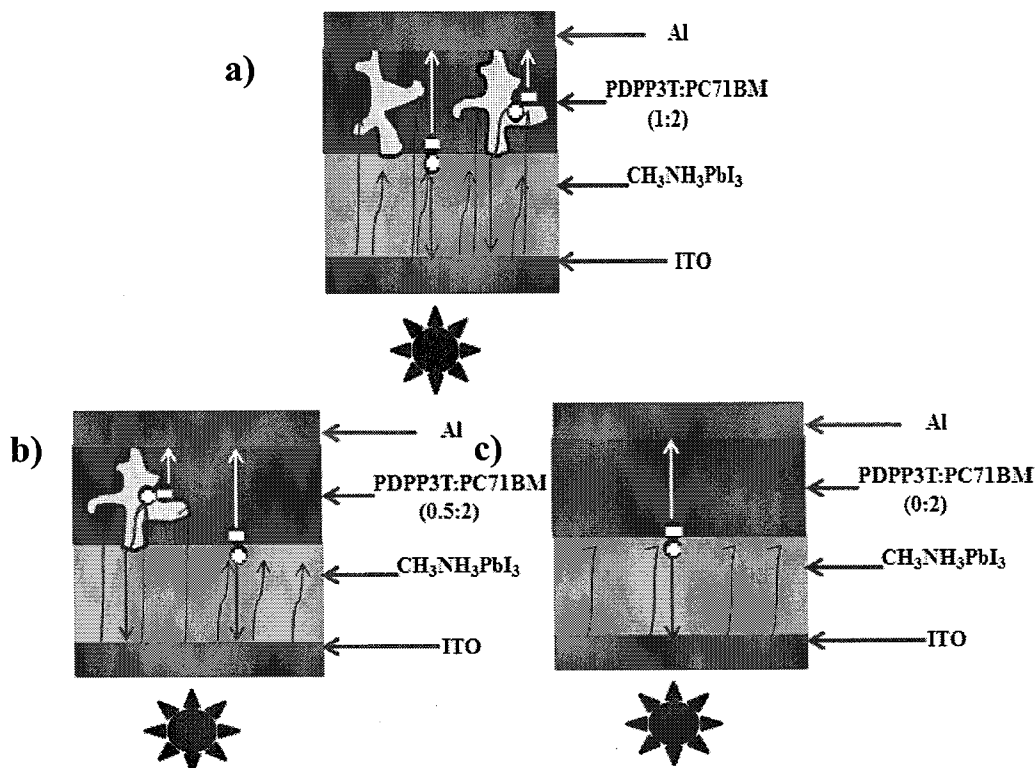


图 4.13 器件 A, C 和 D 的形态示意图

Figure 4.13 Morphological diagram of device A, C and D

是有利于电子传输的,但 PDPP3T 是空穴传输型材料,它不利于电子的传输与收集,所以 PDPP3T 的含量越高,EQE 的值就越低。而在近红外部分,只有 PDPP3T 具有吸收的作用,钙钛矿层不会吸收近红外光,所以 PDPP3T 的含量越高,EQE 就越低。

图 4.14 给出了器件 C 与器件 D 分别在 850 nm 和 550 nm 的单色光照射下的 EQE 随外加电压的关系。在 850 nm 光照下,两器件的 EQE 几乎不随电压变化,说明近红外部分载流子提取的很好,而 550 nm 光照下,EQE 随电压变

化较大, 这部分载流子的提取受限于钙钛矿与 PDPP3T, 并且, 850 nm 光照与 550 nm 光照产生的 EQE 结果恰好完全相反, 这与我们前面的分析结果完全一致。

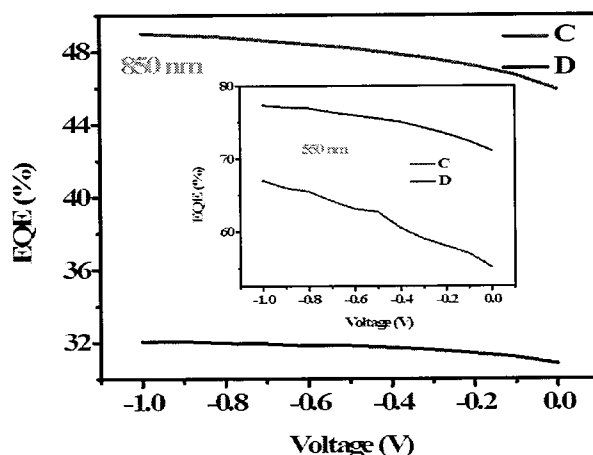


图 4.14 器件 C 与器件 D 在 550 nm 和 850 nm 的单色光照射下的 EQE 随外加电压的关系

Figure 4.14 EQE vs voltages based on device C and D under 550 and 850 nm monochromatic light

4.3.4 线性度与瞬态光响应

线性度 (LDR) 是探测器的一个重要的参数, 我们希望这一值尽量大, 也就是光强范围尽量宽, 通常利用下面这个公式求解:

$$LDR = 20 \log \frac{J_{ph}^*}{J_{dark}} \quad (4.3)$$

J_{ph}^* 表示探测器可以线性测量光强的上限对应的电流, 超过这一限度, 探测器不能对光单调探测, J_{dark} 为探测器可以线性测量光强的下限对应的电流, 严格意义上讲应是一个具体电流, 然而实际操作中, 在光强极其微弱的情况下很难测出这一具体数值, 所以需要通过暗电流来代替最低的光生电流, 而光生可以通过外延拟合得到。这样的处理方式可以看出, LDR 主要取决于上限电流与暗电流, 常常测出的上限电流差距都不大, 大约在一个数量级以内, 于是暗电流成为了决定 LDR 的关键。在前面几章重点不是强调暗电流, 没有给出 LDR 的结果, 这一章, 在器件 C 中钙钛矿引入后暗电流在降低, 所以我们测试了器件 B 和器件 C 的 LDR, 如图 4.15, 器件 B 的线性度为 108 dB, 而器

件 C 的线性度约为 112 dB，器件 C 的线性度高于器件 B 的线性度主要是由于器件 C 具有更低的暗电流。

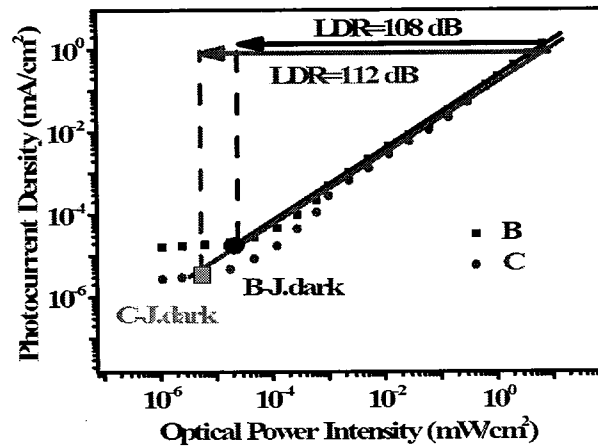


图 4.15 器件 B 与器件 C 的线性度，光电流密度随光强的变化曲线

Figure 4.15 LDR of device B and C, photocurrent density vs optical power intensity

响应时间反应探测器效率的一个重要的参数。通常情况下，探测器的响应时间强烈的依赖于载流子的传输与收集。图 4.16 a)给出了器件 B 与器件 C 的瞬态光响应电流。这里，我们定义上升时间和下降时间，上升时间为输出电流由饱和电流的 10% 增加到饱和电流的 90%所需要的时间；下降时间为输出电流由饱和电流的 90%下降低到 10%所需要的时间。这样，我们得到器件

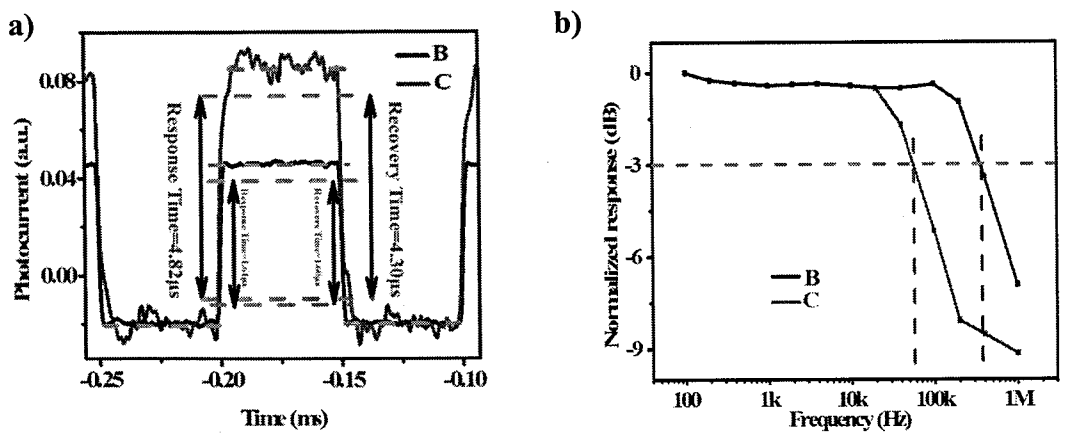


图 4.16 a) 响应时间; b) 带宽

Figure 4.16 a) Response time; b) bandwidth

B 的的上升时间为 $1.61\ \mu\text{s}$ ，下降时间为 $1.60\ \mu\text{s}$ ，这一结果比器件 C 快一些，这说明钙钛矿插入后载流子的提取速度有所下降，类似地，器件 B 的带宽也比器件 C 小一些，如图 4.16 b)，这一结果与时间响应的结果一致。

4.4 小结

本章首先以 PC71BM 为传输层制备纯钙钛矿光伏器件，证明制备的钙钛矿成膜性较好。然后以 PDPP3T 为光敏材料制备标准器件，再把钙钛矿引入到标准器件中，对两器件进行对比，研究钙钛矿对聚合物探测器性能的影响，主要结果如下：

1) 引入钙钛矿层后，聚合物探测器在可见光部分的外量子效率从 50% 左右提高 70% 左右，暗电流密度从 10^{-8} A/cm^2 下降到 $3 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ，归一化探测率从 10^{12} Jones 提高到超过 10^{13} Jones 。

2) 引入钙钛矿虽然提高了可见光部分的外量子效率，但并不理想，源于聚合物部分的 PDPP3T 对电子传输的影响。

3) 引入钙钛矿后，器件的线性度从 108 dB 提高到 112 dB，瞬态响应从 400 KHz 下降到 60 KHz。

。

第5章 工作总结

本论文开展了有机/无机杂化钙钛矿型光电探测器的结构设计与性能研究,深入剖析了影响钙钛矿探测器件性能的原因,并提出优化和改进方案,制备出了一系列探测性能优良的钙钛矿光电探测器。主要结果总结如下:

第一章对光电探测器以及钙钛矿器件进行了综述总结;第二章主要对钙钛矿探测器的纵向外量子效率方面进行了研究;第三章主要对钙钛矿探测器的横向拓宽光谱响应与窄带红光光谱响应进行了研究;第四章把钙钛矿层引入到聚合物探测器中,研究了钙钛矿对聚合物探测器的影响。

1) 制备了钙钛矿/ C_{60} 光电探测器,发现较厚的 C_{60} (50 或 80 nm) 层可以对钙钛矿起到较好的钝化作用,器件的峰值 EQE 超过 80%,暗电流密度在 -0.1 V 时达到 $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 峰值归一化探测率接近 10^{13} Jones 。瞬态时间响应测试发现, 20 nm 厚 C_{60} 作为电子传输层的器件响应时间最慢 (约 3.2 μs), 80 nm 厚 C_{60} 作为电子传输层的器件响应时间最快 (约 0.9 μs)。对器件阻抗的定性分析表明, 带宽的变化规律源于器件的内部电容, 并且除了电容以外, 载流子的渡越时间也在一定程度上影响器件的瞬态响应。对于制备的增益型探测器, 增益外量子效率的大小取决于阻挡层的厚度, 20 nm 是个优化的阻挡厚度。以 20 nm 厚的 C_{60} 作传输层制备的器件, 其外量子效率超过 8000%, 光谱响应度超过 35 A/W, 归一化探测率超过 $3.5 \times 10^{12} \text{ Jones}$, 带宽大约为 1 KHz。

2) 制备了 Pb-Sn 二元钙钛矿光电探测器, 发现用 Sn 替换 30% 的 Pb 效果最好。该探测器件峰值 EQE 超过 80%, 暗电流密度在 -0.1 V 条件下达到 $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 归一化探测率超过 $7 \times 10^{12} \text{ Jones}$, 带宽约为 100 KHz。可以看到, 该探测器与纯 Pb 钙钛矿探测器相比, 器件的光谱响应范围拓宽了约 200 nm。向 Pb 基钙钛矿中掺入染料罗丹明 B, 制备出了窄带红光探测器。实验结果表明, 掺入染料的钙钛矿器件只对红光有响应 (600~800 nm), 半峰宽大约为 100 nm, 在探测范围内, 外量子效率大约为 10%, 光谱响应度大约为 0.04 A/W, 归一化探测率大约为 $4 \times 10^{11} \text{ Jones}$, 在 -0.1 V 条件下, 暗电流密度约为 $2.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。发现染料掺杂以后, 虽然器件的时间常数噪声较大, 但总体上可以看出器件有时间响应, 进行傅里叶变换后得到红光探测器的归一化探测率约为 100 KHz。

3) 制备了钙钛矿/聚合物复合探测器, 大大提高了可见光部分的外量子效率, 同时不改变聚合物探测器对近红外光的探测。可以看到, 引入钙钛矿后, 器件的暗电流密度大约下降 1 个数量级, 归一化探测率从 10^{12} Jones 提高到超过 10^{13} Jones, 线性度从 108 dB 提高到 112 dB, 带宽从 400 KHz 下降到 60 KHz。