文章编号 2095-1531(2019)05-1057-07

基于 Se 和有机无机钙钛矿异质结的宽光谱光电探测器制备及其光电特性研究

陈洪宇[1†*],王月飞[1†],闫 珺[2],李 林[2],王贺彬[1],卞万朋[1],李炳生[1*]
(1. 哈尔滨工业大学 物理学院,黑龙江 哈尔滨 150001;
2. 哈尔滨师范大学 物理与电子工程学院,黑龙江 哈尔滨 150025)
[†]共同贡献作者

摘要:针对目前高效、稳定的 p 型掺杂一直较难实现的问题,本文采用化学气相沉积方法制备出了高结晶质量的 p 型半导体材料 Se 微米线。同时,还制备出了基于单根 Se 微米线的光电探测器,其在紫外和可见光波段有较宽的响应范围,响应截止边为 675 nm。该器件在 5 V 偏压下的峰值响应度可达 2.8 mA/W(600 nm)。在此基础上,利用 p 型 Se 微米线与钙钛矿材料$CH_3NH_3PbCl_3$制备了 p-n 结型器件,与单根 Se 微米线光电探测器相比,响应时间和响应度都有明显提升,尤其是异质结的响应度比纯 Se 微米线提高了 850%。这一研究结果说明本文制备的有机无机复合结构 p-n 结非常有望应用到高性能光电探测器中。

关 键 词:光电探测器;p 型半导体;钙钛矿;$CH_3NH_3PbCl_3$
中图分类号:TP394.1; TH691.9 **文献标识码**:A doi:10.3788/CO.20191205.1057

Fabrication and photoelectric properties of organic-inorganic broad-spectrum photodetectors based on Se microwire/perovskite heterojunction

CHEN Hong-yu[1†*], WANG Yue-fei[1†], YAN Jun[2], LI Lin[2],
WANG He-bin[1], BIAN Wan-peng[1], LI Bing-sheng[1*]
(1. *Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin* 150001, *China*;
2. *School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin* 150025, *China*)
[†]*These authors contribute equally*
* *Corresponding author, E-mail: chenhy@hit.edu.cn; libingsheng@hotmail.com*

Abstract: Efficient and stable p-type doping is difficult to achieve. To solve this problem, high-quality p-type Se microwires were fabricated using chemical vapor deposition. A photodetector based on a single Se microtube

收稿日期:2019-05-30;**修订日期**:2019-06-11
基金项目:国家自然科学基金(No. 61874037, No. 11474076);微系统与微结构制造教育部重点实验室开放课题(No. 2017KM003);哈尔滨工业大学创新课题(No. HIT. NSRIF. 2019060)
Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 61874037, No. 11474076); Key Laboratory of Micro-systems and Micro-structures Manufacturing of Ministry of Education(No. 2017KM003), Fundamental Research Funds for the Central Universities(No. HIT. NSRIF. 2019060).

shows broadband photoresponses with a peak responsivity of 2.8 mA/W at 600 nm under 5 V bias. The cutoff wavelength is estimated to be 675 nm. A p-n heterojunction photodetector using a p-type Se microwire and n-type $CH_3NH_3PbCl_3$ was also fabricated. Compared to the single Se microtube, the p-n heterojunction photodetector shows obvious reduction in response time and 850% improvement in responsivity. The experimental results indicate that p-n junctions have promising applications in high-performance photodetectors.

Key words: photodetector; p-type semiconductor; perovskite; $CH_3NH_3PbCl_3$

1 引 言

光电传感器已经在现代化工业生产、基础科学研究、宇宙开发、海洋探测、军事国防、环境保护、医学诊断、交通运输等领域发挥着越来越重要的作用[1]。例如,紫外光电探测器可以应用在臭氧层空洞检测、加油站等特殊场所的火警监测以及军事上的导弹尾焰监测等方面[2-7];可见光波段的探测器可以应用在医疗诊断、成像、可见光通讯等领域[8-11];红外波段的探测器可作为红外夜视仪[12-14];而远红外的 THz 探测器可应用在海关、机场等特殊场所的安全检测中[15-17]。因此,光电探测器的进一步研究工作无论是对现代化国防建设还是人们日常生活水平的提高都有着非常重要的意义。然而在绝大多数场合,光电探测的信号都十分微弱,只有探测器本身拥有较强的自放大能力,才能保证探测系统在后续信号处理时具有较高的信噪比。目前拥有的光电探测器件主要有两种:其一是光导型光电探测器,另外一种是具有自放大功能的光电二极管(光伏型器件)[18]。光导型光电探测器是一种具有内部光电流增益的半导体光电子器件,其可获得高的量子效率主要得益于器件内有源区半导体中的少数载流子陷阱效应而引起的光电导增益,器件通常响应度很高,信噪比也较高,但是其高量子效率的获得是以牺牲器件的响应速度为代价的,由于持续光电导效应,器件在光照结束很长时间后(有时长达数十分钟)才能恢复到初始状态,这严重制约了器件综合性能的提高,从而限制了其应用范围[19]。因此,开发研制一种具有高增益的光伏型光电探测器成为近年来人们研究的热点。对于光伏型器件而言,实现高性能、小体积探测器的最佳方法是制备 p-n 结或者 p-i-n 结型光电探测器[20]。然而,目前大多数的半导体材料由于固有的本征缺陷使其呈天然的 n 型导电特性,虽然可以通过掺杂的办法来调控材料中缺陷和其相关联的载流子,进而获得 p 型[21]。但是,对于大部分无机半导体材料来说,p 型掺杂一直是研究的瓶颈。目前,大多数 p 型掺杂的半导体材料的重复性和稳定性都不高,无法满足实际应用的需求。因此,在 p-n 结或者 p-i-n 结光电探测器的制备过程中,利用本征呈 p 型的半导体材料是一个好办法。

Se 与 Si、Ge 类似,都是单质半导体,也是一种性能优异的光敏材料。但 Se 是一种非常有潜力的本征 p 型半导体光电探测材料[22]。Se 的带隙大约为 1.67 eV[9],熔点约为 217 ℃,沸点约为 684.9 ℃,这个特性使得 Se 可以在相对较低的温度下利用蒸发沉积的方法制备成具有特殊结构的材料。根据文献[23]报道,α-Se 的空穴迁移率可达 0.13 ~014 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$。而 *t*-Se 的空穴迁移率相对 α-Se 更高,大约为 0.63 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$。这说明 Se 非常有希望被开发应用在 p-n 结或 p-i-n 结型半导体光电探测器的制备中。

近年来,有机无机钙钛矿材料由于具有优异的光学和电学性质使其在太阳能电池和光电探测器等领域得到许多关注[24]。有机无机钙钛矿材料具有典型的 ABX_3 型正八面体结构。其中 A 为钙钛矿材料中的有机阳离子,B 为二价金属阳离子,X 为卤族阴离子,一般由 Cl^-、Br^-、I^- 等组成。有机无机钙钛矿材料本身是一种双极性材料,具有良好的电荷传输性能,从而有利于降低电子和空穴的复合几率,提高器件的光电性能。此外其结构稳定,具有较强的吸光性能。钙钛矿材料还可以通过调节有机部分与无机部分或不同卤族元素掺杂比来改变其光学和电学特性,有效改善光电性能。但是对于有机无机复合结构光电探测器

的研究目前还很少。

基于此,本文采用化学气相沉积技术开发出一种基于高结晶质量 Se 微米线(MW)的可控制备方法,并且在单根 Se 微米线上实现了高响应度、低暗电流、快速响应的紫外-可见宽光谱光电探测器。在有机无机钙钛矿材料中,含 Cl 元素的 $CH_3NH_3PbCl_3$(MAPbCl$_3$)属于 n 型半导体材料,其为直接带隙半导体,禁带宽度约为 2.88 eV,吸收边位于 420 nm 附近,对光谱吸收主要在紫外波段。通过将 MAPbCl$_3$ 材料与 p 型 Se 微米线结合形成 pn 结,得到紫外增强的高响应度 pn 结型宽光谱光电探测器,这将为 p-n 结或 p-i-n 结光电探测器的进一步研制和开发提供重要的实验依据和材料基础。

2　实　验

Se 微米线由化学气相沉积方法制备。实验中,以高纯氩气(99.999%)作为载气,高纯 Se 粉(99.999%)作为反应源,硅片作为衬底。首先取适量 Se 粉放置于洁净的石英舟中,将盛有 Se 粉的石英舟放入水平管式炉的恒温区。然后将依次经过丙酮、酒精、去离子水清洗,氮气吹干的硅片竖直放入石英管中,置于反应源下气流 20 cm 处。生长温度为 300 ℃,生长时间为 5 h,氩气流量为 200 cm^3/min,反应完毕后停止加热,自然降至室温,即可在硅片上得到 Se 微米线。将单根 Se 微米线转移至洁净的石英玻璃衬底上,两端用金属铟作电极,制备金属-半导体-金属结构器件以便进行下一步测试。

MAPbCl$_3$ 是由溶液法制备。首先称量摩尔比为 1∶1 的固体粉末 MACl 和 $PbCl_2$,将其溶解在 *N*,*N*-二甲基甲酰胺和二甲基亚砜的混合溶液中。将混合溶液放置于 70 ℃ 环境下并连续搅拌反应 3 h,得到 MAPbCl$_3$ 前驱液溶液。然后取单根 Se 微米线放置于石英玻璃衬底上,取适量 MAPbCl$_3$ 滴到 Se 微米线上,然后将其放置在热台,100 ℃ 加热 10 min,然后分别在微米线和钙钛矿端制备金属铟电极,制备 pn 结器件以便进行下一步测试。

利用扫描电子显微镜(Quanta 200FEG)表征样品的形貌。利用 X 射线衍射仪表征样品的结构特性。利用氙灯、单色仪、斩波器、锁相放大器、Keithley 4200 半导体测试系统表征器件的光电特性和光谱响应特性。

3　结果与讨论

图 1(a)是利用气相沉积生长方法得到的 Se 微米线的扫描电子显微镜(SEM)图像。这些 Se 微米线的宽度大约为几微米到几十微米,长度可以达到数百微米甚至几毫米。图 1(b)是一个典型的单根 Se 微米线的 SEM 图片,Se 微米线的截面呈三角形。可以看到,Se 微米线的宽度具有很好的一致性,大约为 8 μm。为了更清晰地观测所制备的钙钛矿材料 MAPbCl$_3$ 的形貌,将其单分散在石英衬底上,如图 1(c)和 1(d)所示,可见,本文所制备的 MAPbCl$_3$ 是由一个个四面型结构的单晶组成,其平均尺寸约为 3 μm。

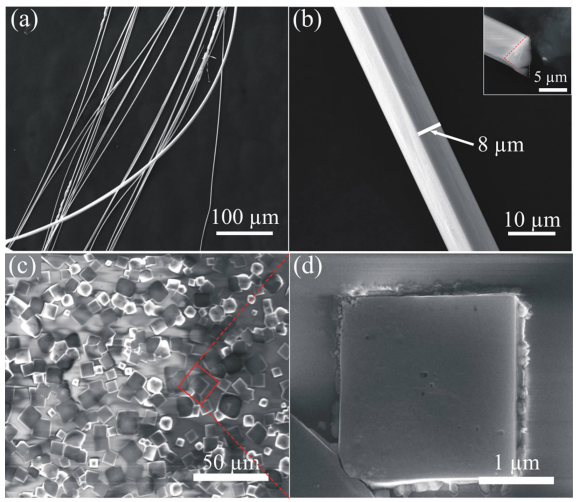

图 1　Se 微米线的扫描电镜照片(a)低放大倍率;(b)单根 Se 微米线的放大图片。插图为微米线的断面图。(c)(d)分散在石英衬底上为不同倍率的 MAPbCl$_3$ 扫描电镜照片

Fig. 1　SEM images of as-grown Se microwires on Si substrate. (a) Low magnification SEM image. (b) High magnification SEM image. The inset is the cross section of Se MW. (c), (d) The SEM images of as-grown MAPbCl$_3$ on quartz substrate

上述 Se 微米线的物相被 X 射线衍射(XRD)测试进一步证实。图 2 是 Se 微米线和 $MAPbCl_3$ 的 XRD 测试结果。图中 XRD 尖锐的衍射峰说明材料具有良好的结晶性。图 2(a)中所有的衍射峰都可以归为 *t*-Se,对应标准 PDF 卡片的编号为 JCPDS No. 06-0362,晶格参数为 $a = b = 4.364$ Å, $c = 4.959$ Å。图 2(b)表明所制备 $MAPbCl_3$ 为立方钙钛矿型结构,晶格常数为 $a = 5.67$ Å[25]。

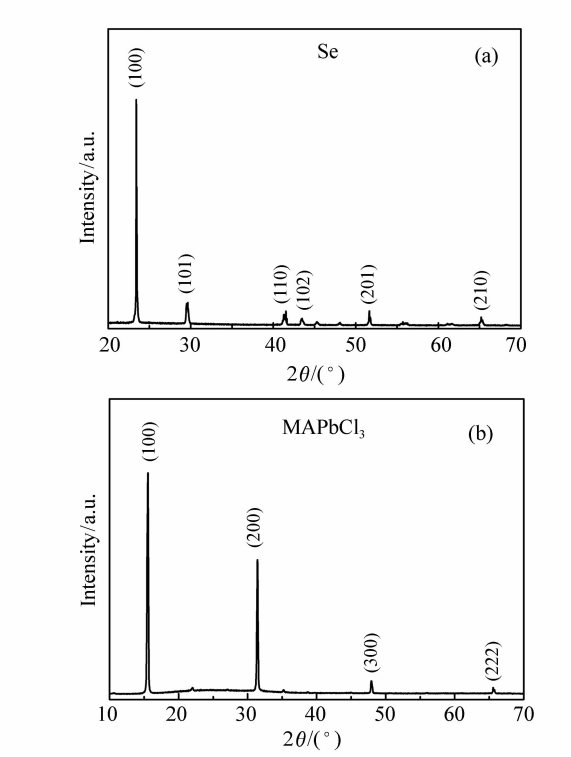

图 2 (a)Se 微米线的 XRD 图;(b)$MAPbCl_3$ 薄膜的 XRD 图

Fig. 2 (a) XRD pattern of Se MW. (b) XRD pattern of $MAPbCl_3$ film

接下来,将单根微米线和包覆有 $MAPbCl_3$ 的 Se 微米线分离并转移到玻璃基片上。分别在微米线两端采用铟电极构筑成金属-半导体-金属结构和异质结结构的光电探测器,然后对器件的 I-V 特性进行测试,如图 3 所示,插图为器件示意图。由图 3 可见,所制备的 Se 微米线尺寸较均匀,电极间距为 1 mm,微米线横截面宽度为 8 μm。图 3(a)中 I-V 曲线的线性特性说明 Se 微米线和电极之间具有良好的欧姆接触。在 5 V 偏压下,器件的暗电流仅为 0.15 nA,这也意味着所制备的 Se 微米线非常有利于制备高探测度的光电器件。图 3(b)为 pn 结器件的 I-V 曲线,可见,器件表现出明显的整流效应,表明材料界面形成了良好的 p-n 结。

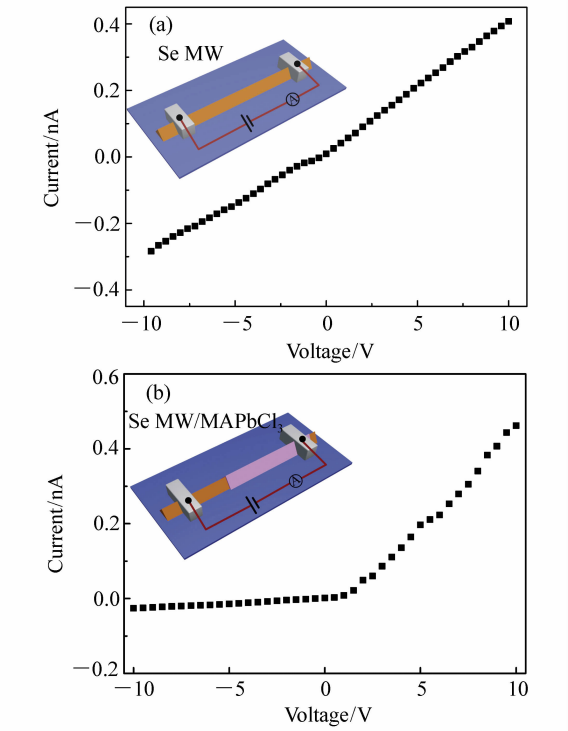

图 3 (a)单根 p-Se 微米线 MSM 器件 I-V 曲线;(b)p-Se 微米线与 n-$MAPbCl_3$ 异质结器件的 I-V 曲线

Fig. 3 (a) I-V characteristics of MSM device based on single p-Se microwire in the dark. (b) I-V characteristics of p-n heterojunction based on Se MW and n-$MAPbCl_3$ in the dark

为了进一步验证本文所制备探测器的光电性能。对器件在 600 nm 光照,5 V 反偏压下的电流变化进行了测试。所用光源为氙灯,光束经过光谱仪后平行射出,光斑直径为 1 cm。如图 4(a)所示。可以看出与暗态相比,器件在光照下的电流有明显提升。当光照移除时,器件的暗电流迅速降到原来水平。此外,由图 4 可以看出两种器件的响应时间明显不同。一般根据器件在光照下电流由最大值的 10% 增大到 90% 的时间间隔为上升时间,以移去光照后器件从电流最大值的 90% 减小到 10% 的时间间隔为下降时间。由图中可以看出,p-n 结型器件响应时间明显快于纯 Se 微米线。两器件上升时间和下降时间分别约为

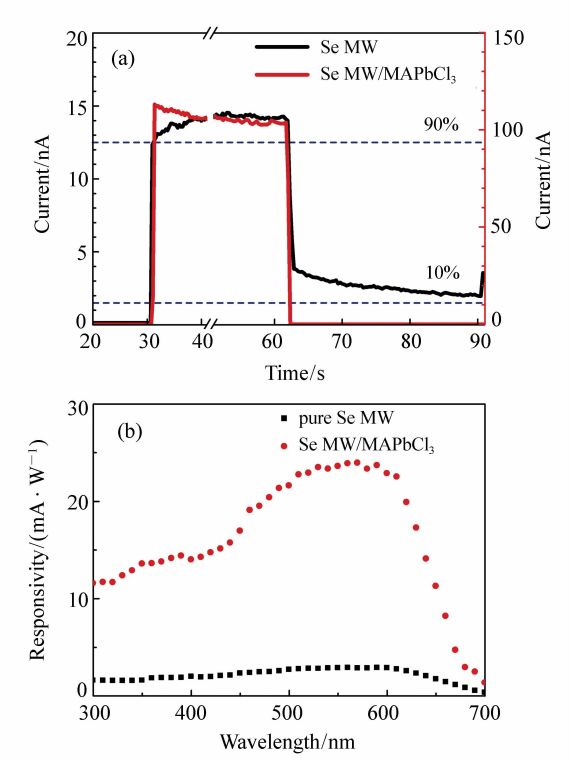

图 4　不同器件在 5 V 反偏压下的光谱响应曲线(a)及 600 nm 光照下电流变化曲线(b)

Fig. 4　(a) Spectral response of the devices at 5 V bias and (b) on/off switching upon 600 nm light illumination at 5 V bias

2.1 s、150 ms 和 30 s、420 ms。为了进一步确认其光响应工作范围，对上述器件进行了 300 ~ 700 nm 范围的光谱响应测试，所获得的光响应度(R_λ)可由下式表示：

$$R_\lambda = \frac{I_p}{P}, \qquad (1)$$

其中，I_p是光电流，即亮电流和暗电流的差值，P为入射光源的光功率。图 4(b)即为器件在 5 V 反偏压下的光谱响应曲线。从图中可以得出 Se 微米线光电探测器在 5 V 偏压下的响应峰值位于 600 nm 处，其峰值响应度为 2.8 mA/W，此数值和目前报道的 n 型光电探测器测试结果相当[26]。响应截止边为 675 nm，说明本文制备的 p 型 Se 微纳米结构特别适合应用在紫外-可见宽光谱探测器的制备中。值得指出的是，Se 微米线和钙钛矿 $MAPbCl_3$ 材料的 p-n 结型器件在 5 V 偏压下位于 600 nm 处的峰值响应约为 23.8 mA/W。该值比纯 Se 微米线提高了 850%。因此，和纯 Se 微米线相比，复合 p-n 结型光电探测器具有更快的响应速度和较高的响应度。

为了进一步研究本文所制备的 Se/$MAPbCl_3$ 复合结构的 p-n 结的工作原理，给出了上述复合结构的能带图，如图 5 所示。Se 和 $MAPbCl_3$ 都为直接带隙半导体，它们的禁带宽度分别为 1.77 eV 和 2.88 eV，在非故意掺杂情况下分别表现为 p 型和 n 型。不同导电类型的半导体材料接触后，由于多数载流子的扩散，在接触面形成内建电场，同时引起能级变化，费米面趋于相等，这样在接触面附近会形成一个很好的Ⅱ型能带结构。因此，在紫外可见宽光谱范围内的光源辐照下，材料导带电子将吸收光子发生跃迁，使得内部产生光生电子空穴对，其在界面内建电场的作用下可以被快速的分离，从而降低了复合几率，最终电子和空穴分别被两端电极收集。因此，相比于纯 Se 微米线光电导式光电探测器，Se/$MAPbCl_3$ 复合结构的 p-n 结器件在加快了光生载流子的分离和收集速度的同时也增加了器件的量子效率。

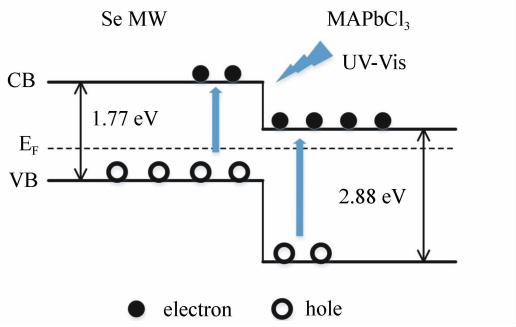

图 5　Se 微米线和 $MAPbCl_3$ 异质结能带示意图

Fig. 5　Schematic illustration of energy levels of Se MW/$MAPbCl_3$ heterojunction

4　结　论

由于通过掺杂的方法获得高质量的 p 型半导体一直是光电器件制备过程中很难解决的问题，本文以 p 型半导体 Se 微纳米材料的可控制备为突破口，制作了基于 Se 微米线的探测器并验证其光电特性。该探测器在紫外-可见波段具有宽光谱响应特性。在此基础上，本文采用性能优异的钙钛矿 $MAPbCl_3$ 制备出了高性能的有机无机复

合结构光电探测器，Se 微米线和钙钛矿 $MAPbCl_3$ 材料的 p-n 结型器件在 5 V 反偏压下位于 600 nm 处峰值响应约为 23.8 mA/W，该值比纯 Se 微米线提高了 850%。这为将来发展高性能 p-n 结或者 p-i-n 结半导体光电探测器提供了新的途径。

参考文献：

[1] CHEN H Y, LIU H, ZHANG ZH M, *et al.*. Nanostructured photodetectors: from ultraviolet to terahertz[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(3): 403-433.

[2] ZHANG D, ZHENG W, LIN R C, *et al.*. High quality β-Ga_2O_3 film grown with N_2O for high sensitivity solar-blind-ultraviolet photodetector with fast response speed[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 150-154.

[3] OH S, KIM C K, KIM J. High responsivity β-Ga_2O_3 metal-semiconductor-metal solar-blind photodetectors with ultraviolet transparent graphene electrodes[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(3): 1123-1128.

[4] LI D B, JIANG K, SUN X J, *et al.*. Algan photonics: recent advances in materials and ultraviolet devices[J]. *Advances in Optics and Photonics*, 2018, 10(1): 43-110.

[5] XU ZH X, ZHANG Y L, WANG ZH N. ZnO-based photodetector: from photon detector to pyro-phototronic effect enhanced detector[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 52(22): 223001.

[6] 孙华山，刘可为，陈洪宇，等. Au 电极厚度对 MgZnO 紫外探测器性能的影响[J]. 发光学报，2015，36(2)：200-205.
SUN H SH, LIU K W, CHEN H Y, *et al.*. Effect of Au electrode thickness on the performance of MgZnO UV detector[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(2): 200-205. (in Chinese)

[7] 薛金玲，马剑钢. 化学气相沉积法制备 β-Ga_2O_3 纳米结构及其缺陷发光性质研究[J]. 发光学报，2017，38(10)：1273-1279.
XUE J L, MA J G. Defects luminescence behavior of β-Ga_2O_3 nanostructures synthesized by chemical vapor deposition [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, 38(10): 1273-1279. (in Chinese)

[8] QI J, QIAO W Q, ZHOU X K, *et al.*. High-detectivity all-polymer photodetectors with spectral response from 300 to 1100 nm[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217(15): 1683-1689.

[9] LUO L B, YANG X B, LIANG F X, *et al.*. Transparent and flexible selenium nanobelt-based visible light photodetector [J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(6): 1942-1947.

[10] QIU X D, WANG Z J, HOU X T, *et al.*. Visible-blind short-wavelength infrared photodetector with high responsivity based on hyperdoped silicon[J]. *Photonics Research*, 2019, 7(3): 351-358.

[11] YU P P, HU K, CHEN H Y, *et al.*. Novel p-p heterojunctions self-powered broadband photodetectors with ultrafast speed and high responsivity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(38): 1703166.

[12] GONG F, FANG H H, WANG P, *et al.*. Visible to near-infrared photodetectors based on MoS_2 vertical schottky junctions [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(48): 484002.

[13] WANG L, JIE J SH, SHAO ZH B, *et al.*. MoS_2/Si heterojunction with vertically standing layered structure for ultrafast, high-detectivity, self-driven visible-near infrared photodetectors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(19): 2910-2919.

[14] ROGALSKI A, ANTOSZEWSKI J, FARAONE L. Third-generation infrared photodetector arrays[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(9): 091101.

[15] MELEDIN D V, MARRONE D P, TONG C Y E, *et al.*. A 1-Thz superconducting hot-electron-bolometer receiver for astronomical observations[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2004, 52(10): 2338-2343.

[16] TONG C Y E, MELEDIN D V, MARRONE D P, *et al.*. Near field vector beam measurements at 1 THz[J]. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 2003, 13(6): 235-237.

[17] MITTLEMAN D M. Twenty years of terahertz imaging[J]. *Optics Express*, 2018, 26(8): 9417-9431.

[18] CHEN H Y, LIU K W, HU L F, *et al.*. New concept ultraviolet photodetectors[J]. *Mater Today*, 2015, 18(9): 493-502.

[19] SZE S M. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*[M]. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2008.

[20] ZHAO B, WANG F, CHEN H Y, *et al.*. An ultrahigh responsivity(9.7 mA W^{-1}) self-powered solar-blind photodetector

based on individual ZnO-Ga_2O_3 heterostructures[J]. *Advanced Functional Materials*,2017,27(17):1700264.

[21] HAJNAL Z,MIRÓ J,KISS G,*et al*.. Role of oxygen vacancy defect states in the n-type conduction of β-Ga_2O_3[J]. *Journal of Applied Physics*,1999,86(7):3792-3796.

[22] MORT J. Acoustoelectric current saturation in trigonal selenium[J]. *Physical Review Letters*,1967,18(14):540-543.

[23] MASUZAWA T,SAITO I,YAMADA T,*et al*.. Development of an amorphous selenium-based photodetector driven by a diamond cold cathode[J]. *Sensors*,2013,13(10):13744-13778.

[24] LIU CH,LI W ZH,ZHANG C L,*et al*.. All-inorganic $CsPbI_2Br$ perovskite solar cells with high efficiency exceeding 13%[J]. *Journal of the American Chemical Society*,2018,140(11):3825-3828.

[25] MACULAN G,SHEIKH A D,ABDELHADY A L,*et al*.. $CH_3NH_3PbCl_3$ single crystals:inverse temperature crystallization and visible-blind UV-photodetector[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*,2015,6(19):3781-3786.

[26] HU K,CHEN H Y,JIANG M M,*et al*.. Broadband photoresponse enhancement of a high-performance t-Se microtube photodetector by plasmonic metallic nanoparticles[J]. *Advanced Functional Materials*,2016,26(36):6641-6648.

作者简介:

陈洪宇(1986—),女,黑龙江哈尔滨人,讲师,2014 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事半导体光电材料与器件的研究工作。E-mail:chenhy@ hit. edu. cn

王月飞(1992—),男,河北邢台人,博士研究生,2014 年于哈尔滨工业大学获得学士学位,2017 年于哈尔滨工业大学获得硕士学位,主要从事宽禁带半导体材料与器件方面的研究。E-mail:wangyuefei@ stu. hit. edu. cn

李炳生(1972—),男,河北沧州人,教授,2002 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事宽带隙半导体薄膜外延及紫外光电子器件、纳米材料生物医学工程等方面的研究。: E-mail: libingsheng @ hotmail. com