

BiSI薄膜紫外光电探测器的研究

杨 博, 余新媛, K. P. Homewood, 雷丙龙*, 高 云*

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2021年12月29日; 录用日期: 2022年1月18日; 发布日期: 2022年1月25日

摘要

三元硫卤化物BiSI具有光电导率高、光吸收系数高($>10^5 \text{ cm}^{-1}$)和带隙宽度(1.57 eV)合适等优点, 在光电领域得到了广泛的应用。目前BiSI晶体和薄膜的常见制备方法中存在工序复杂、合成温度高、反应时间长和易引入BiOI杂相的缺点, 在光电探测器方面的应用鲜有报道。本工作提出一种温和简便的方法——先采用气相法沉积BiI₃薄膜, 再经H₂S气氛处理获得BiSI纳米线薄膜。将该薄膜组装成器件应用于光电探测, 发现器件在300~800 nm的波段内均具有响应, 尤其在紫外光(370 nm)照射下, 器件的响应度和探测率可达到最高, 分别为6.30 A/W和 7.78×10^{11} Jones。本工作不仅证明了该方法的可行性, 也为BiSI薄膜在紫外光电探测器领域的应用提供了参考。

关键词

BiSI薄膜, 紫外光探测, 响应度, 探测率

Study on BiSI Thin Films for Ultraviolet Photodetectors

Bo Yang, Xinyuan Yu, K. P. Homewood, Binglong Lei*, Yun Gao*

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Received: Dec. 29th, 2021; accepted: Jan. 18th, 2022; published: Jan. 25th, 2022

Abstract

Ternary sulfide halide BiSI has been widely used in the photoelectric field due to its high photoconductivity, high optical absorption coefficient ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$) and suitable band gap width (1.57 eV). At present, common preparation methods of BiSI crystals and thin films have disadvantages such as complex process, high synthesis temperature, long reaction time and easy introduction of

*通讯作者。

BiOI heterophase. There are few reports on applications in photodetectors. In this work, a mild and simple method was proposed, BiI₃ thin films were deposited by gas phase method, and then BiSI nanowire thin films were obtained by H₂S atmosphere treatment. The photodetectors based on BiSI film showed photoresponse in the range of 300~800 nm. Especially, in the condition of ultraviolet light (370 nm), it displayed high performance, including high responsivity up to 6.30 A/W, and high detectivity of 7.78×10^{11} Jones. This work not only proves the feasibility of the method, but also provides a reference for the application of BiSI thin films in the field of ultraviolet photoelectric detectors.

Keywords

BiSI Thin Films, Ultraviolet Detection, Responsivity, Detectivity

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来，钙钛矿材料凭借优异的光电性质，得到了国内外科研工作者的一致青睐。其中，铅基材料由于具有最适合光吸收的理想带隙，被广泛应用于太阳能电池、光电探测器和二极管等各个领域，然而毒性、不稳定性和高成本等不足限制了大规模发展。为了克服这个难题，亟需寻找无毒环保、价格低廉的替补材料。Sn 基材料曾被纳入替补之列，但 Sn²⁺在空气中极易氧化为 Sn⁴⁺，从而导致器件性能不稳定 [1] [2]，无法满足长期使用。随着研究者的不断探索，发现 Bi 基材料拥有与 Pb 基相似的 ns² 电子构型，且低毒、环境耐受性好，具有极佳的应用前景[3]。

作为铋基材料代表的 V-VI-VII 族化合物的 BiSI 半导体，在光电学、铁电学、压电学、电光学、机电学、光学和磁学等方面具有许多优异的物理特性，其中由于光电导率高、光吸收系数高和带隙(1.57 eV)合适等优点，在光电领域得到了广泛的应用研究[4] [5] [6] [7]。Devendra Tiwari 等[8]曾采用溶液法沉积有纯正交晶相(Pnam)的 BiSI 薄膜，并以玻璃/FTO/SnO₂/BiSI/F₈/Au 结构制备成光伏器件，在 AM 1.5 光照下，仅得到了 1.32% 的光电转换效率。其他关于 BiSI 光伏器件的研究中，光电转换效率也均处于较低的状态 [9] [10]。Aguiar 等[11]曾首次将 BiSI 纳米棒应用于电离辐射探测器中，证明了 BiSI 具有构建电离辐射探测器的潜力。然而，目前在光电探测器方面的应用鲜有报道。常见用于 BiSI 材料的制备方法包括水热-溶剂热法、固相反应法和喷雾热解法等，但都存在易引入次级竞争相、反应温度高、工序复杂或反应时间长的缺点[12] [13] [14]。因此，寻找低温简便的方法制备 BiSI 薄膜，并拓宽材料的应用领域至关重要。

本工作采取一种温和而简便的方法——先采用气相法沉积 BiI₃ 薄膜，再利用 H₂S 气氛处理获得 BiSI 薄膜，并将该薄膜组装后的器件应用于光电探测器领域。结果表明，器件在 300~800 nm 波段内均具有响应，其中在紫外光(370 nm)照射下，器件的响应度和探测率可达到最高。这不仅进一步挖掘了 BiSI 薄膜材料的应用潜力，也为 BiSI 薄膜在紫外光电探测器领域的应用和研究提供了参考基础。

2. 实验部分

2.1. 实验药品和规格

本实验所用药品试剂和规格见表 1，所有药品和试剂均无二次提纯。

Table 1. Information about experimental drugs and reagents
表 1. 实验药品与试剂相关信息

名称	规格	厂家
FTO	20 × 20 mm	辽宁营口优选光电科技有限公司
二异丙氧基双乙酰丙酮钛(TiAcAc)	75%	西格玛奥德里奇有限公司
TiO ₂ 浆料	30 NR	辽宁营口优选光电科技有限公司
碘化铋(BiI ₃)	99.99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
盐酸(HCl)	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
硫化钠(Na ₂ S)	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
Spiro-OMeTAD	99.8%	西安宝莱特光电科技有限公司
4-叔丁基吡啶(TBP)	99%	辽宁营口优选光电科技有限公司
氯苯(C ₆ H ₅ Cl)	无水级	西格玛奥德里奇有限公司
双三氟甲烷磺酰亚胺锂(C ₂ F ₆ LiNO ₄ S ₂)	99%	辽宁营口优选光电科技有限公司
丙酮	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
乙醇(C ₂ H ₆ O)	99.5%，电子级	西格玛奥德里奇有限公司
硫氰酸钾(KSCN)	99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硫氰酸亚铜(CuSCN)	99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
二丙基硫醚	97%	西格玛奥德里奇有限公司

2.2. 光电探测器的制备

- 1) FTO 的清洗：依次用玻璃清洗剂、去离子水、丙酮和乙醇超声清洗 FTO 基板。
- 2) TiO₂致密层的配制：取 485 μL 二异丙氧基双(乙酰丙酮)合钛(TiAcAc)溶于 5 mL 乙醇，超声得到分散均匀的溶液，过滤后以 4000 rpm/30s 的转速旋涂在清洗后的 FTO 上，500°C 退火 30 分钟，冷却至室温取出。
- 3) TiO₂介孔层的配制：将分散于电子级乙醇中的二氧化钛浆料过滤后，以 500 rpm/5s 和 5000 rpm/30s 的条件两步旋涂在致密层 TiO₂上，后将基板置入马弗炉中 500°C 退火 30 min，自然冷却后取出。
- 4) BiI₃薄膜的制备：将取出的基板粘贴在掩膜板上，紫外处理后，和适量 BiI₃粉末一起放入真空镀膜仪中，在 10⁻⁴ Pa 的真空条件下蒸镀 300 nm 厚的 BiI₃薄膜。硫化处理：放置玻璃盒至热台上，并提前升温到 150°C，放入 BiI₃基板后，盖上盖子，同时在左边锥形瓶中加入 Na₂S 和稀盐酸以制取 H₂S 气体，打开 N₂阀门，10 min 后得到黑色的 BiSI 薄膜。
- 5) Spiro 空穴层溶液的配制：在 1 mL 氯苯中依次加入 100 mg Spiro，19 μL 锂盐和 32.5 μL 的 TBP，震荡使溶液充分混合，用 0.25 μm 的过滤头过滤备用。
- 6) 金电极的蒸镀：将样品放入真空蒸镀仪中，在 10⁻⁴ Pa 真空度下蒸镀厚度为 120 nm 的金电极。器件光活性区的面积是 0.1 cm²。

2.3. 测试与表征

使用 X 射线衍射仪(布鲁克 D8 Advance)分析薄膜样品的结晶特性，所用靶材是 Cu 靶，采集范围为

5°~80°；样品的吸收光谱通过紫外 - 可见 - 近红外光谱仪(日本岛津 UV-3600)测得，测量范围为 300~1200 nm；利用放大倍数范围在 10~10⁶ 倍的高分辨率场发射扫描电镜(德国蔡司 Zeiss Sigma 500)对 BiSI 薄膜的形貌进行观察；光探性能的研究是通过 2634B 源表和直流电源等组装的光探设备进行测试，全程在手套箱中进行。

3. 实验结果和分析

3.1. 薄膜的表征

高质量光活性薄膜对光电器件的性能极为重要。对于 BiSI 晶体或薄膜而言，常见的制备方法易引入氧元素，使合成的物相不纯，最终对器件光电性能产生不利的影响。因此，本研究提出一种简便优化的方法——先采用气相法沉积 BiI₃ 薄膜，再经 H₂S 气氛处理获得 BiSI 薄膜。在前期的实验探究过程中，将 BiI₃ 薄膜的退火条件确定为 120°C 退火 15 min。为了进一步探究退火工艺对最终 BiSI 薄膜形成的影响，我们将蒸镀好的 BiI₃ 基板进行了退火和不退火两种工艺的对比，得到的 XRD 和 UV 图谱，如图 1 所示。

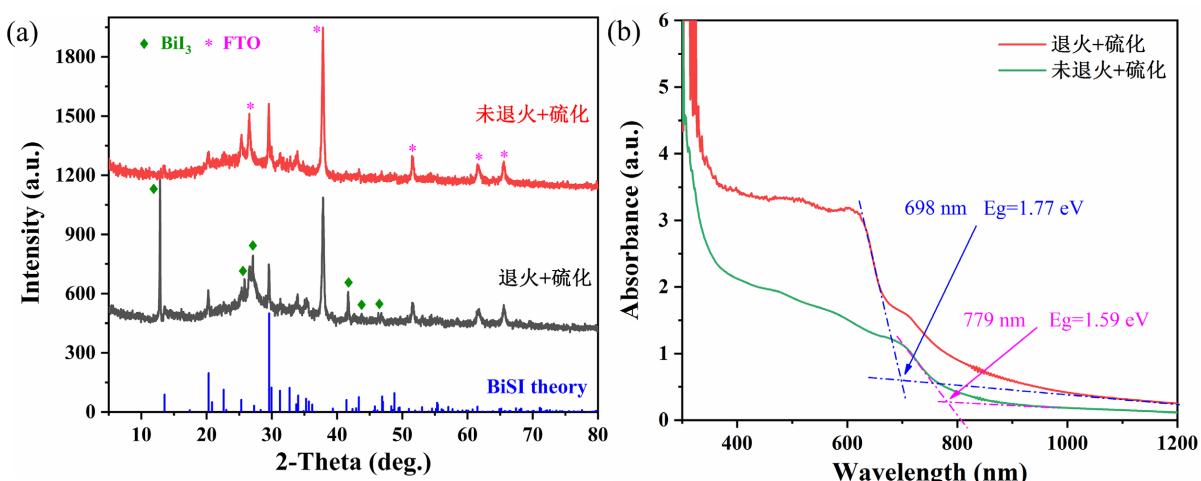


Figure 1. XRD and UV images of unannealed/annealed and vulcanized film samples
图 1. 未退火/退火和硫化处理制备的薄膜样品的 XRD 和 UV 图

从图 1(a)的 XRD 图谱可以看出，未经退火的 BiI₃ 薄膜，直接硫化(下文同)，即可得到纯相 BiSI，而经过退火处理的 BiI₃ 薄膜，再硫化处理时，得到的物质中虽然有 BiSI 相的存在，但仍有 BiI₃ 相的残留。这是因为 BiI₃ 退火后形成了稳定的结晶相，而在相同时间的硫化过程中，稳定的 BiI₃ 相未完全转化为 BiSI 所致。图 1(b)是 BiI₃ 退火和不退火处理后再硫化的两组样品的光吸收图谱。可以发现，退火后硫化样品的光吸收曲线分为两段，第一段吸收截止边在 698 nm，对应的是 BiI₃ 的带隙，约 1.77 eV；第二段吸收截止边在 779 nm，对应的是 BiSI 的带隙 1.59 eV。而 BiI₃ 直接硫化样品的光吸收曲线表明，吸收截止边的位置在 779 nm 附近，对应的是 BiSI 的带隙，与文献相符[15]。由此可得，蒸镀后的 BiI₃ 薄膜不做退火处理时，有利于得到纯相 BiSI。

相关文献[16] [17]表明，薄膜的形貌会对光电探测器的性能产生一定的影响。因此，对 BiI₃ 薄膜和 BiSI 薄膜分别进行了形貌表征，结果如图 2。从图 2(a)~(c)中可以看出，本工作中的 BiI₃ 薄膜形貌为纳米颗粒状，较为均匀致密，但仍存在些许孔洞。图 2(d)~(f)是该方法所制备的 BiSI 薄膜的形貌，为细长的四边形或圆柱纳米线状。可以看出，纳米线的长度约 400~500 nm，且无明显取向。纳米线两端分别与底部的 TiO₂ 介孔层和顶部的 Spiro 空穴层接触，为载流子的高效传输提供了通道。

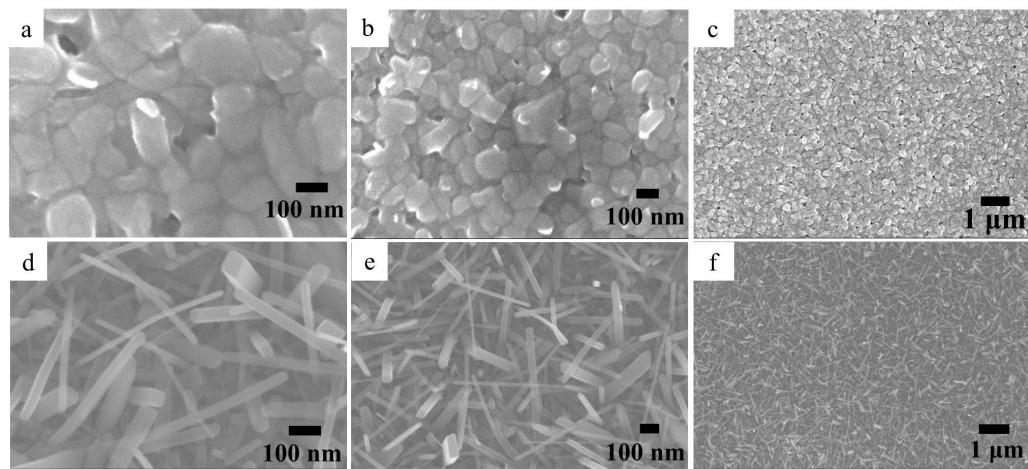


Figure 2. SEM of the films (a)~(c) BiI_3 ; (d)~(f) BiSI
图 2. (a)~(c) BiI_3 薄膜的 SEM 图; (d)~(f) BiSI 薄膜的 SEM 图

3.2. BiSI 薄膜光电探测器的性能

为了探究器件的综合性能，选取了 LED 光源进行探测。在测试中，选取近紫外中段 370 nm 光源，测试了器件在不同偏压和光功率密度下的性能。从图 3(a)中可以看出，在紫外光(370 nm)照射下，随着光功率密度的增加，器件的光电流逐渐增大，曲线表现出整流特性，符合二极管特性曲线的特征。当偏置电压为 1 V 时，对器件的响应度和探测率进行计算，发现随着光功率密度的增加，该器件的响应度和探测率逐渐降低，说明器件具有弱光探测能力，变化曲线见图 3(b)~(c)。当光功率密度为 $49.08 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时，器件的响应度和探测率达到最高，分别为 6.30 A/W 和 $7.78 \times 10^{11} \text{ Jones}$ 。

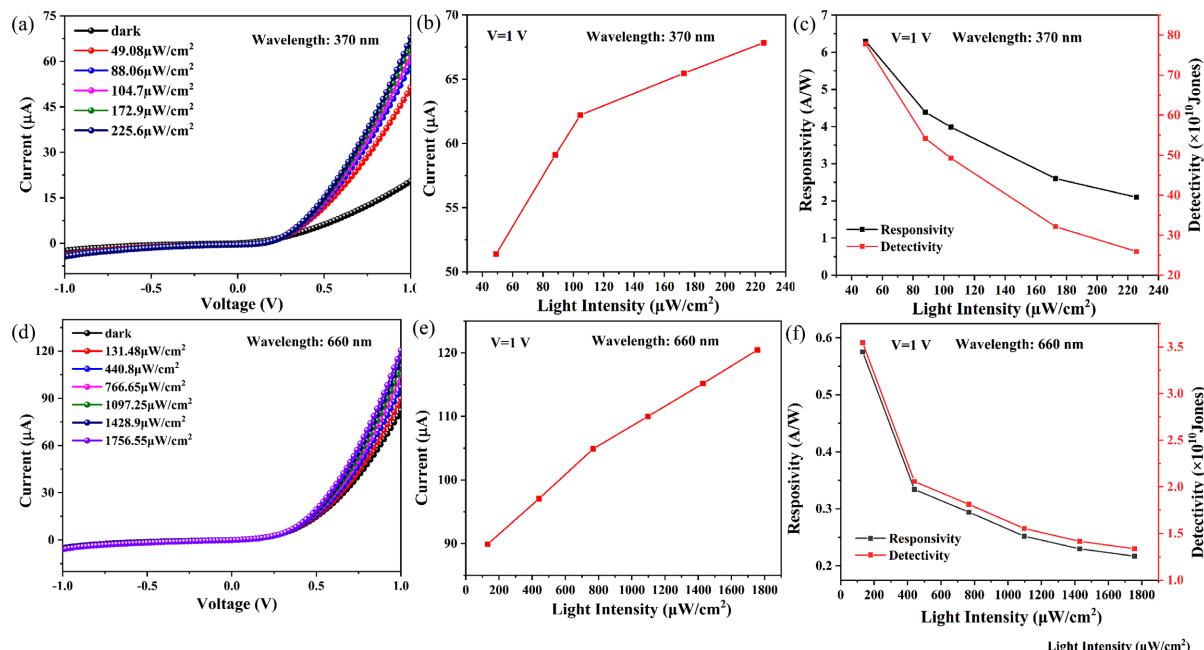


Figure 3. Photocurrent-voltage, responsivity and detectivity curves of the BiSI thin film photodetectors under two light source (a)~(c) 370 nm (d)~(f) 660 nm

图 3. BiSI 薄膜光电探测器在两种光源下的光电流 - 电压曲线、响应度和探测率随光功率密度变化的曲线图。(a)~(c) 370 nm (d)~(f) 660 nm

由前文可知, BiSI 的带隙宽度为 1.59 eV, 紫外可见光谱显示光吸收边在 779 nm。考虑到器件对可见光也有响应, 所以选用波长为 660 nm 的 LED 光源对 BiSI 薄膜光电探测器进行测试, 结果如图 3(d)~(f) 所示。从图 3(d) 中可以看出, 器件仍然表现出整流特性。图 3(e) 展示了光电流和光功率密度之间的线性关系, 即随着光功率密度的增加, 器件的光电流逐渐增大。这是由于光强越大, 载流子浓度越高, 从而导致光电流增大。图 3(f) 显示的是器件的响应度和探测率随着光功率密度的变化关系, 可以发现, 在 660 nm 光源下, 该器件仍表现出弱光探测能力。在 1 V 偏压下, 当光功率密度为 $131.48 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 器件的响应度和探测率最大, 响应度为 0.58 A/W , 探测率为 $3.54 \times 10^{10} \text{ Jones}$ 。与 370 nm 的性能相比, 器件的响应度降低了约 11 倍, 探测率降低了 1 个数量级。由此可见, 该方法制备的 BiSI 薄膜更适用于紫外光电探测器领域。同时, 将该方法所制备的 BiSI 器件与其他材料的器件性能进行对比, 可以看出, 本工作中的 BiSI 薄膜光电探测器的性能较好, 如表 2。

Table 2. Comparison of device properties between BiSI nanowire films and other materials
表 2. BiSI 纳米线薄膜与其他材料的器件性能比较

Material	Bias (V)	Responsivity (A/W)	Detectivity (Jones)	Reference
BiOS	10	0.059	4.97×10^9	[18]
SbSI	0.1	7×10^{-5}	7×10^{-5}	[19]
Pb ₃ S ₂ I ₆	3	5.7×10^{-4}	2.7×10^9	[20]
BiOCl	5	9.4×10^{-5}	5.9×10^{10}	[21]
BiSI	1	6.30	7.78×10^{11}	本工作

除了响应度和探测率之外, 响应时间也是评判光电探测器性能好坏的参数之一。响应时间包括上升时间和衰减时间, 上升时间是指从最大电流的 10% 上升到 90% 所用的时间, 衰减时间是指从最大电流的 90% 下降到 10% 所用的时间。通过在不同波长的光源下进行测试后发现, 该方法所制备的 BiSI 纳米线薄膜光探器件在 370 nm 时具有更高的响应度和探测率。因此, 采用 370 nm 的光源, $225.6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的光功率密度测试该器件在无外加偏压时的响应时间, 结果如图 4 所示。图 4(a) 显示了在长时间的开关下, 该器件的电流 - 时间曲线, 随着时间的延长, 曲线呈现有规律的循环性, 说明器件的具有良好的稳定性和可逆性。图 4(b) 表示了该器件在一个周期内的上升时间和衰减时间, 分别为 40 ms 和 30 ms。响应速度较快, 说明器件具有较快的响应和回复时间。

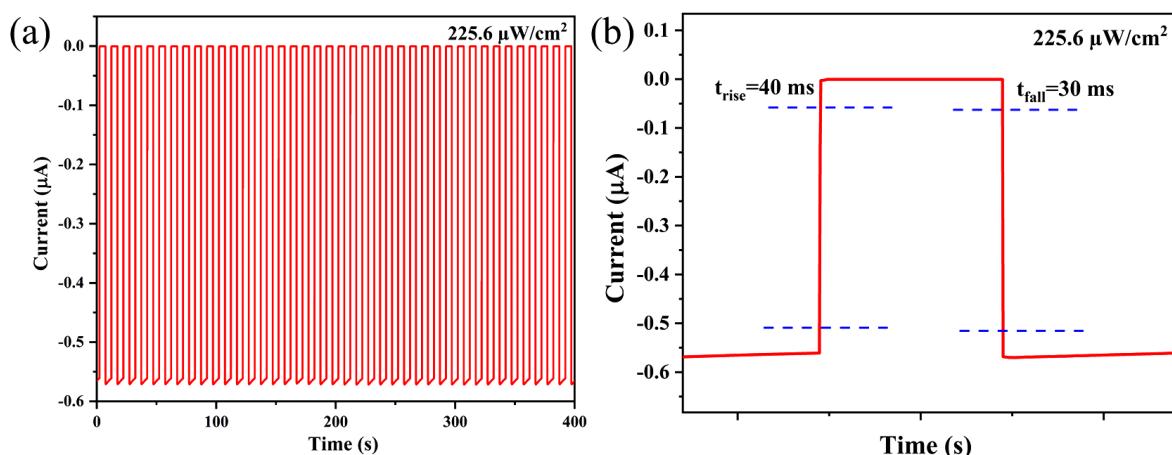


Figure 4. (a) Time-current curve of the BiSI thin film photodetector; (b) Rise and decay time without applied bias
图 4. (a) BiSI 薄膜光电探测器的时间 - 电流曲线; (b) 在无外加偏压时的上升时间和衰减时间

外量子效率(EQE)是收集到的电子数和入射光子数的比值，也是光电探测器中的一个重要参数。因此，对该方法所制备的光电器件进行了EQE测试，来探究BiSI薄膜光电探测器的适用范围。图5(a)是BiSI纳米线薄膜光电探测器的EQE曲线，可以看出，该器件在300~800 nm内均有响应，说明器件具有探测范围广泛的优势。并且在370 nm时的响应度和探测率最高，说明BiSI纳米线薄膜光电探测器可以优先用于紫外光电探测器领域。BiI₃在光电探测器中的研究也有报道[22] [23]，因此，将BiI₃薄膜也制作成光电探测器进行测试。图5(b)是BiI₃和BiSI光电探测器的暗电流-电压曲线，从图中可以得知，BiI₃器件的暗电流较大，说明器件内部存在较多的缺陷。BiSI器件的暗电流较小，说明器件内部存在的缺陷较少。这是因为细长的纳米线有益于传输层之间的接触，减少了由于晶界而产生的缺陷，使得载流子的迁移速度提高。这也验证了该方法所制备的BiSI纳米线薄膜在光电探测器领域具有更高的应用前景。

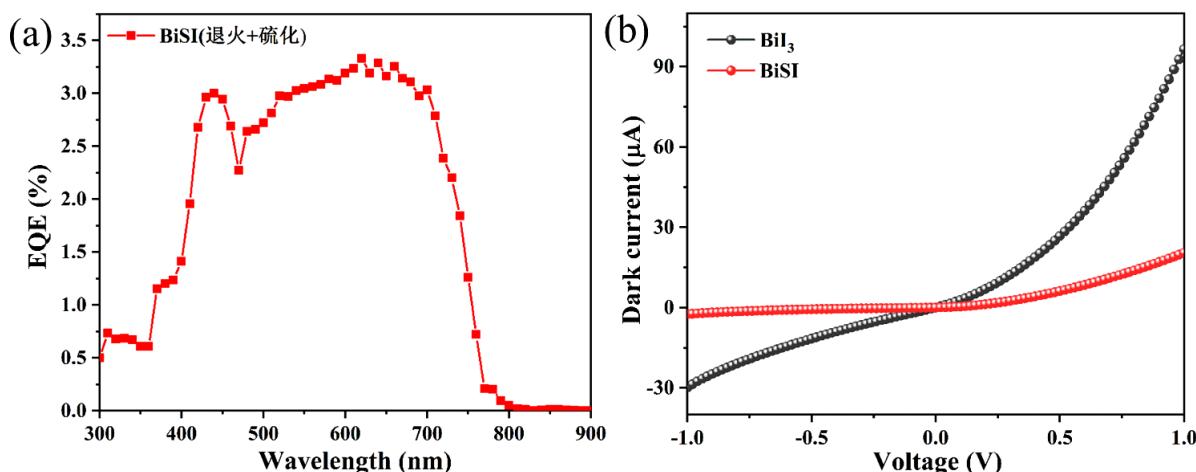


Figure 5. (a) EQE curves of BiSI thin film photodetectors; (b) Dark current-voltage curves of BiI₃ and BiSI thin film photodetectors

图 5. (a) BiSI 薄膜光电探测器的 EQE 曲线；(b) BiI₃ 和 BiSI 薄膜光电探测器的暗电流 - 电压曲线图

4. 结论

本工作采用温和简便的方法——先采用气相法沉积BiI₃薄膜，再利用H₂S气氛处理获得BiSI纳米线薄膜，并将该薄膜组装成光电探测器以探究光电性能。在紫外光(370 nm)照射下，当光功率密度为49.08 μW/cm²时，器件的响应度和探测率最高，分别为6.30 A/W和7.78 × 10¹¹ Jones。这不但进一步挖掘了BiSI薄膜应用于紫外光电探测器的潜力，也为BiSI材料研究领域的拓展奠定了基础。

参考文献

- [1] Wang, Y.K., Yang, D.Z., Ma, D.G., Kim, D.H., Ahamad, T., Alshehri, S.M. and Vadim, A. (2018) Organic-Inorganic Hybrid Sn-Based Perovskite Photodetectors with High External Quantum Efficiencies and Wide Spectral Responses from 300 to 1000 nm. *Science China Materials*, **62**, 790-796. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9377-3>
- [2] Aftab, A. and Ahmad, M.I. (2021) A Review of Stability and Progress in Tin Halide Perovskite Solar Cell. *Solar Energy*, **216**, 26-47. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.12.065>
- [3] Hameed, M.S.N.S. and Aziz, F. (2021) Solvent Engineering of Lead-Free Bismuth-Based Perovskite Material for Potential Application of Solar Cell. *Materials Today: Proceedings*, **46**, 1837-1842. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.1018>
- [4] Ganose, A.M., Butler, K.T., Walsh, A. and Scanlon, D.O. (2016) Relativistic Electronic Structure and Band Alignment of BiSI and BiSeI: Candidate Photovoltaic Materials. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 2060-2068. <https://doi.org/10.1039/C5TA09612J>

- [5] Ganose, A.M., Matsumoto, S., Buckeridge, J. and Scanlon, D.O. (2018) Defect Engineering of Earth-Abundant Solar Absorbers BiSI and BiSeI. *Chemistry of Materials*, **30**, 3827-3835. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01135>
- [6] Shi, H.L., Ming, W.M. and Du, M.H. (2016) Bismuth Chalcogenides and Oxyhalides as Optoelectronic Materials. *Physical Review B*, **93**, Article ID: 104108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.104108>
- [7] Hahn, N.T., Rettie, A.J.E., Beal, S.K., Fullon, R.R. and Mullins, C.B. (2012) n-BiSI Thin Films: Selenium Doping and Solar Cell Behavior. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 24878-24886. <https://doi.org/10.1021/jp3088397>
- [8] Tiwari, D., Cardoso-Delgado, F., Alibhai, D., Mombrú, M. and Fermín, D.J. (2019) Photovoltaic Performance of PhasePure Orthorhombic BiSI Thin Films. *ACS Applied Energy Materials*, **2**, 3878-3885. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00544>
- [9] Xiong J.S., You, Z.T., Lei, S.J., Zhao, K.H., Bian, Q.H., Xiao, Y.H. and Cheng, B.C. (2020) Solution Growth of BiSI Nanorod Arrays on Tungsten Substrate for Solar Cell Application. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 13488-13496. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04532>
- [10] Yoo, B., Ding, D., Beloqui, J.M.M., Lanzetta, L., Bu, X.N., Rath, T. and Haque, S.A. (2019) Improved Charge Separation and Photovoltaic Performance of BiI₃ Absorber Layers by Use of an In Situ Formed BiSI Interlayer. *ACS Applied Energy Materials*, **2**, 7056-7061. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00838>
- [11] Aguiar, I., Mombrú, M., Barthaburu, M.P., Pereira, H.B. and Fornaro, L. (2016) Influence of Solvothermal Synthesis Conditions in BiSI Nanostructures for Application in Ionizing Radiation Detectors. *Materials Research Express*, **3**, Article ID: 025012. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/2/025012>
- [12] Fa, W.J., Li, P.J., Zhang, Y.J., Guo, L.L., Guo, J.F. and Yang, F.L. (2011) The Competitive Growth of BiOI and BiSI in the Solvothermal Process. *Advanced Materials Research*, **236-238**, 1919-1922. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.1919>
- [13] Murtaza, S.Z.M. and Vaqueiro, P. (2020) Rapid Synthesis of Chalcogenides by Ball Milling: Preparation and Characterisation of BiSI and BiSeI. *Journal of Solid State Chemistry*, **291**, Article ID: 121625. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121625>
- [14] Li, Z., Zhang, Q., Wu, L., Gu, W. and Liu, Y. (2019) Rapid Communication Mechanochemical Synthesis of BiSI and Bi₁₉S₂₇I₃ Semiconductor Materials. *Advanced Powder Technology*, **30**, 1985-1988. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.06.007>
- [15] Audzijonis, A., Žaltauskas, R., Sereika, R., Žigas, L. and Réza, A. (2010) Electronic Structure and Optical Properties of BiSI Crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **6**, 884-891. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.03.042>
- [16] Ou, Z.H., Yi, Y.S., Hu, Z.T., Zhu, J.J., Wang, W.Z., Meng, H., Zhang, X.Z., Jing, S.Q., Xu, S.H., Hong, F., Huang, J., Qin, J., Xu, F., Xu, R., Zhu, Y.Y. and Wang, L.J. (2019) Improvement of CsPbBr₃ Photodetector Performance by Tuning the Morphology with PMMA Additive. *Journal of Alloys and Compounds*, **821**, Article ID: 153344. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153344>
- [17] Dhanabalan, S.C., Ponraj, J.S., Zhang, H. and Bao, Q.L. (2016) Present Perspectives of Broadband Photodetectors Based on Nanobelts, Nanoribbons, Nanosheets and the Emerging 2D Materials. *Nanoscale*, **8**, 6410-6434. <https://doi.org/10.1039/C5NR09111J>
- [18] Li, M.Q., Dang, L.Y., Wang, G.G., Li, F., Han, M., Wu, Z.-P., Li, G.Z., Liu, Z. and Han, J.C. (2020) Bismuth Oxy-chalcogenide Nanosheet: Facile Synthesis, Characterization, and Photodetector Application. *Advanced Materials Technologies*, **5**, Article ID: 2000180. <https://doi.org/10.1002/admt.202000180>
- [19] Gödela, K.C. and Steiner, U. (2016) Thin Film Synthesis of SbSI Micro-Crystals for Self-Powered Photodetectors with Rapid Time Response. *Nanoscale*, **8**, 15920-15925. <https://doi.org/10.1039/C6NR04759A>
- [20] Wang, H.R., Chen, G.H., Xu, J.H., Xu, Y.P. and Yang, Q. (2018) Effective Synthesis of Pb₅S₂I₆ Crystals at Low Temperature for Fabrication of a High Performance Photodetector. *Crystal Growth & Design*, **18**, 1987-1994. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01358>
- [21] Ouyang, W.X., Chen, J.X., He, J.H. and Fang, X.S. (2020) Improved Photoelectric Performance of UV Photodetector Based on ZnO Nanoparticle-Decorated BiOCl Nanosheet Arrays onto PDMS Substrate: The Heterojunction and Ti₃C₂T_x MXene Conduction Layer. *Advanced Electronic Materials*, **6**, Article ID: 2000168. <https://doi.org/10.1002/aelm.202000168>
- [22] Wei, Q., Chen, J.H., Ding, P., Shen, B., Yin, J., Xu, F., Xia, Y.D. and Liu, Z.G. (2018) Synthesis of Easily Transferred 2D Layered BiI₃ Nanoplates for Flexible Visible-Light Photodetectors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 21527-21533. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02582>
- [23] Wei, Q., Wang, Y.R., Yin, J., Xia, Y.D. and Liu, Z.G. (2019) High-Performance Visible-Light Photodetectors Built on 2D-Nanoplate-Assembled Large-Scale BiI₃ Films. *Advanced Electronic Materials*, **5**, Article ID: 1900159. <https://doi.org/10.1002/aelm.201900159>