

Er掺杂Cs₂AgBiBr₆薄膜光电探测性能研究

陈旭阳, 周婉玲, 胡 辉, Kevin Peter Homewood, 高 云*

湖北大学材料与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年3月7日; 录用日期: 2023年4月11日; 发布日期: 2023年4月18日

摘 要

无铅双钙钛矿结构的Cs₂AgBiBr₆材料是间接带隙半导体, 具有光电转化效率高、吸光性能优、带隙可调节且环境友好的特性, 在光电器件中有较好的应用前景。本工作采用热蒸发镀膜法在Si/SiO₂基底上成功制备了镧系元素Er掺杂的Cs₂AgBiBr₆薄膜, 并将其应用于平面光导型光电探测器件(PPDs)。通过SEM、XRD、EDS等方法分析退火条件对薄膜的相组成及微观形貌的影响, 采用光吸收及荧光测试分析薄膜的光学性能, 并测试分析所制备光电探测器件的光电流、响应率、探测率等性能。研究表明, Er³⁺掺杂Cs₂AgBiBr₆后样品的光电探测性能得到提升, 其中Er原子比为0.25时性能最优。在波长为365 nm和530 nm的光照下, 探测率和响应度均比未掺杂的样品提升了4倍。适量稀土元素的掺杂可降低钙钛矿材料内部结构的缺陷, 提高光电响应。

关键词

无铅双钙钛矿, Cs₂AgBiBr₆, Er掺杂, 光电探测器

Performance Study of Er-Doped Cs₂AgBiBr₆ Thin Film Photodetectors

Xuyang Chen, Wanlin Zhou, Hui Hu, Kevin Peter Homewood, Yun Gao*

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

Received: Mar. 7th, 2023; accepted: Apr. 11th, 2023; published: Apr. 18th, 2023

Abstract

Lead-free double perovskite Cs₂AgBiBr₆ material is a kind of indirect band gap semiconductor, which has the characteristics of high photoelectric conversion efficiency, excellent light absorption performance, adjustable band gap and environmental friendliness, and has a good application

*通讯作者。

文章引用: 陈旭阳, 周婉玲, 胡辉, Kevin Peter Homewood, 高云. Er 掺杂 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜光电探测性能研究[J]. 材料科学, 2023, 13(4): 270-281. DOI: 10.12677/ms.2023.134032

prospect in photoelectric devices. In this work, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ thin films doped with lanthanide Er were successfully prepared on Si/SiO₂ substrates by thermal evaporation method, and applied to planar photoconductive photodetectors (PPDs). The effects of annealing conditions on the phase composition and micro-morphology of the films were analyzed by SEM, XRD and EDS. The optical properties of the films were analyzed by light absorption and fluorescence testing, and the photocurrent, responsivity and detectivity of the prepared photodetectors were tested and analyzed. The results show that the photoelectric detection performance is improved after Er³⁺ doping $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, and the performance is the best when the Er atom ratio is 0.25. Under the illumination with wavelength of 365 nm and 530 nm, the detectivity and responsivity are four times higher than those of undoped samples. The experimental results show that the doping of rare earth elements can reduce the defects in the internal structure of perovskite materials and improve the photoelectric response.

Keywords

Lead-Free Double Perovskite, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, Er-Doping, Photodetector

Copyright © 2023 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, 有机-无机杂化的铅基卤化物钙钛矿 (APbX_3 , $\text{A} = \text{Cs}^+$ 、 Rb^+ 、 $[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]^+$ (FA)或 $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ (MA); $\text{X} = \text{Cl}$, Br 或 I)材料因其高的光吸收率、发光效率、载流子迁移率以及大的载流子扩散长度等优异特性而受到广泛关注[1] [2] [3] [4], 并在发光二极管、激光器、太阳能电池和光探测器等领域[5]-[10]展现出很好的应用前景。然而, 由于其具备铅毒性以及环境不稳定性, 严重限制了未来的商业化应用。发展无铅双钙钛矿材料, 研究环境友好型钙钛矿光电器件成为一个重要的研究方向[11] [12] [13]。无机铯取代甲基铵可使钙钛矿具有较好的热稳定性[14]。用一个一价 m^+ 和一个三价 M^{3+} 离子取代两个二价 Pb^{2+} 离子, 可以形成 $\text{Cs}_2\text{m}^+\text{M}^{3+}\text{X}_6$ 双钙钛矿结构, 使无机非铅钙钛矿材料日渐丰富。在主基元中, 只有三价 Bi^{3+} 阳离子具有与 Pb^{2+} 相同的电子构型[15], 其中 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ [16] 和 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ [17] 具备优异的光电性能和环境稳定性, 在光电器件的发展中极具潜能。

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 具备间接带隙半导体特性, 其带隙宽度在 1.95~2.3 eV, 环境友好, 光吸收系数高, 在低于 450 °C 温度下具有良好的热稳定性, 可应用于 300~500 nm 波长范围的光电探测[16]。离子掺杂是改变钙钛矿材料的带隙宽度及电学输运性能的有效途径, 通过在材料中引入杂质离子实现对光、电、磁等性能的调控[18]。钙钛矿结构材料的结构和化学稳定性较好、对填充离子半径可调节度大, 因此非常适合作为离子掺杂的基质材料。多种金属离子(如: Fe^{2+} [19]、 Cu^+ [20]、 Mn^{2+} [21] 和 Cd^{2+} [22])已经成功掺入卤化物钙钛矿中, 在改善材料的光电性能、提高结构稳定性等方面发挥了巨大作用。近年来, 稀土掺杂钙钛矿结构材料在上转换发光、荧光标记、显示和结构探针等领域也得到广泛的应用[23]。在众多稀土离子中, 稀土 Er^{3+} 具有丰富的 4f 电子能级、在 1550 nm 的发射波长正好位于光纤通讯光学纤维的最低损失且在 800 nm 和 980 nm 激光激发下具有较强的激发态吸收, 因此被广泛用于上转换发光材料的激活剂离子[24]。

本工作将采用热蒸发镀膜技术制备 Er 掺杂双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜, 并将其应用于光电探测。通

过调控退火温度及 Er 离子掺杂浓度, 调节所制备薄膜的微观结构和光电性能, 从而改善器件的光电响应。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与药品规格

本实验所用试剂种类、规格及生产厂家见表 1, 所有试剂与药品直接购买后未经二次提纯, 整个实验过程均在室温大气环境中进行。

Table 1. Reagent specifications and manufacturers

表 1. 试剂规格及生产厂家

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
乙醇	C ₂ H ₆ O	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
去离子水	H ₂ O	超纯	艾科普超纯水系统自制
丙酮	C ₃ H ₆ O	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
氯化铕	ErCl ₃	99.99%	上海阿拉丁试剂有限公司
溴化铯	CsBr	99.99%	西格玛奥德里奇有限公司
溴化铋	BiBr ₃	99.9%	上海阿拉丁试剂有限公司
溴化银	AgBr	99.99%	西格玛奥德里奇有限公司
氢溴酸	HBr	48wt%	国药集团有限公司
金颗粒	Au	99.999%	合纵天琦新材料有限公司
硅片	Si/SiO ₂	4 英寸(100)	晶芯电子科技有限公司

2.2. 钙钛矿光电探测器的制备

Er 掺杂钙钛矿薄膜的制备

1) Er 掺杂钙钛矿粉末的制备

① 先在 50 ml 的烧杯中加入 15 mL 氢溴酸(HBr, 48 wt%), 再向其中依次加入 AgBr (1 mmol; 0.188 g)、BiBr₃ (1 mmol; 0.449 g)、CsBr (2 mmol; 0.426 g)、ErCl₃ (x mmol; 0.273 x g, x-表示掺不同化学计量比的 Er, 如: 0, 0.25, 0.5, 0.75), 用保鲜膜封好烧杯, 将装有以上物质的烧杯, 先超声处理 10 min 后再放在 80℃ 恒温热台上加热搅拌一个小时, 直至溶液完全溶解, 然后转移到 50 ml 反应釜中; ② 将反应釜放入烘箱中, 由室温升温至 120℃, 保温 10 h 后, 自然冷却至室温; 从烘箱中取出反应釜, 过滤、去除上层清液, 然后用无水乙醇洗涤过滤物, 多次离心直至洗涤液为无色透明为止; ③ 将已合成的晶体, 在 60℃ 的真空条件下干燥 3 h, 并研磨成细粉末状, 以待后续实验使用。

2) Er 掺杂钙钛矿薄膜的制备

① 将切割并清洗好的 1 × 1 cm 的 SiO₂/Si 衬底先分别用丙酮、乙醇和去离子水各超声清洗 15 min, 保证衬底表面的平整度和洁净度, 然后将其放在 80℃ 的烘箱中干燥 20 min; ② 将清洗干净的衬底和掩模板一起倒扣放入热蒸发真空蒸镀仪(型号为 JSD-300, 生产厂家为武汉普迪真空科技有限公司)中, 称量 0.40 g 掺不同 Er 剂量的 Cs₂AgBiBr₆ 粉末(上述(1)中制备得)放入钨舟上, 在 10⁻⁴ Pa 的压强下进行蒸镀, 然后再将样品于手套箱中氩气氛下进行退火处理, 得到约 120 nm 厚的掺不同 Er 剂量的钙钛矿薄膜, 记为: Er_x:Cs₂AgBiBr₆ (其中, x = 0, 0.25, 0.5, 0.75; 当 x = 0 时, 为无掺杂的钙钛矿薄膜, 记为: Cs₂AgBiBr₆)。

3) Er 掺杂钙钛矿光电探测器的制备

在前两步的基础上蒸镀电极：将蒸镀了 $\text{Er}_x\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的片子倒扣在电极掩膜板上，使用高温胶带将硅片两端固定在掩膜板上，进行金电极蒸镀。每对电极沟道间的面积为 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 。其完整制备流程图如图 1 所示。

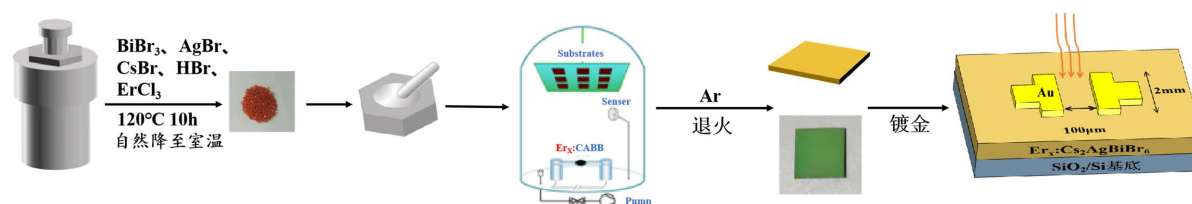


Figure 1. Schematic diagram of the whole process of photodetector prepared by thermal evaporation coating method

图 1. 热蒸发镀膜法制备光电探测器的全流程示意图

2.3. 钙钛矿薄膜的测试表征与性能参数

本文通过多种测试方法对薄膜样品的微结构、光学性能、及光电探测性能进行表征。分析表征测试仪器的具体名称、型号与生产厂家如表 2 所示。使用扫描电镜来观察薄膜表面的形貌；使用 X-射线衍射仪测试薄膜的晶体结构及取向；使用紫外 - 可见分光光度计测试样品的光吸收谱；使用稳/瞬态荧光光谱仪进行稳态光致发光光谱测试；光功率计用来测试不同激发光光照下，光源的功率值；半导体测试仪 Keithley 4200 用来测试器件的光电性能等信息。

Table 2. Test instrument model and content

表 2. 测试仪器型号与生产厂家

仪器名称	型号	生产厂家
X 射线衍射仪(XRD)	D8 Advance	德国布鲁克
紫外可见分光光度计(UV-Vis)	UV-3600	日本电子
荧光光谱仪(PL)	Fluo Time 300	德国 PICOQUANT
场发射扫描电子显微镜(FESEM)	Sigma 500	德国卡尔蔡司
半导体测试仪	Keithley 4200	美国泰克
光功率计	Sanwa/Lp1	日本三和
LED 光源	M505L4	美国 THORLABS
LED 电流控制器	DC2200	美国 THORLABS

3. 实验结果和讨论

通过水热法制备的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 及 Er 掺杂晶体样品，作为后续蒸发镀膜的材料。图 2(a)为所制备的典型晶体样品的照片，其色泽均匀，结晶度良好。为了确定合成晶体的结构，将其研磨成粉末进行粉末 XRD 测试，并将谱图与 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的标准卡进行比对[25]，如图 2(b)所示。所有的衍射峰与标准卡匹配一致，没有其他物质的衍射峰出现，证明 Er 掺杂并没有改变样品的晶体结构。

采用热蒸发镀膜法制备 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜，所有薄膜的厚度均为 120 nm。将蒸镀好的薄膜在氩气环境下进行 220°C、250°C、280°C、310°C、340°C 五个不同的温度退火，退火时间为 10 min。图 3 为 SEM 测试的相应薄膜样品的表面形貌及粒径分布计算图。未退火的样品表面均匀性及致密性均较差，有大量孔洞

存在, 平均晶粒直径为 91 nm, 晶界不清晰; 随退火温度升高, 表面晶粒大小不断增大, 孔洞密度不断降低。280°C 退火样品薄膜致密性和覆盖度均达到最优, 平均晶粒直径增加到 276 nm, 晶粒间结合紧密, 无孔隙产生; 进一步提高退火温度, 晶粒继续增大。并伴随孔隙产生。基于以上研究, 后续实验选择 280°C/10 min 为退火条件进行进一步 Er 掺杂薄膜制备及性能研究。

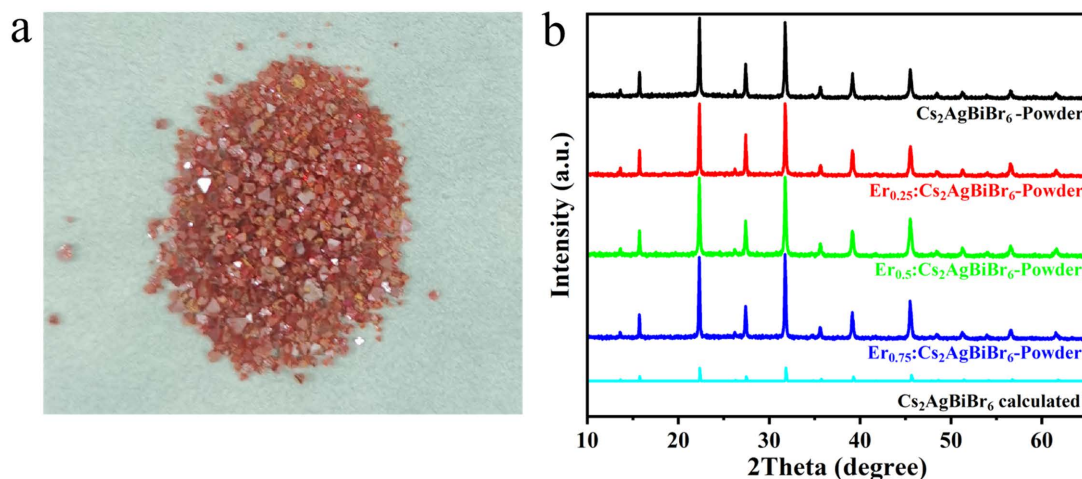


Figure 2. (a) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ crystal picture; (b) XRD pattern of $\text{Er}_x\text{:Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ powder

图 2. (a) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 晶体图片; (b) $\text{Er}_x\text{:Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 粉末 XRD 图

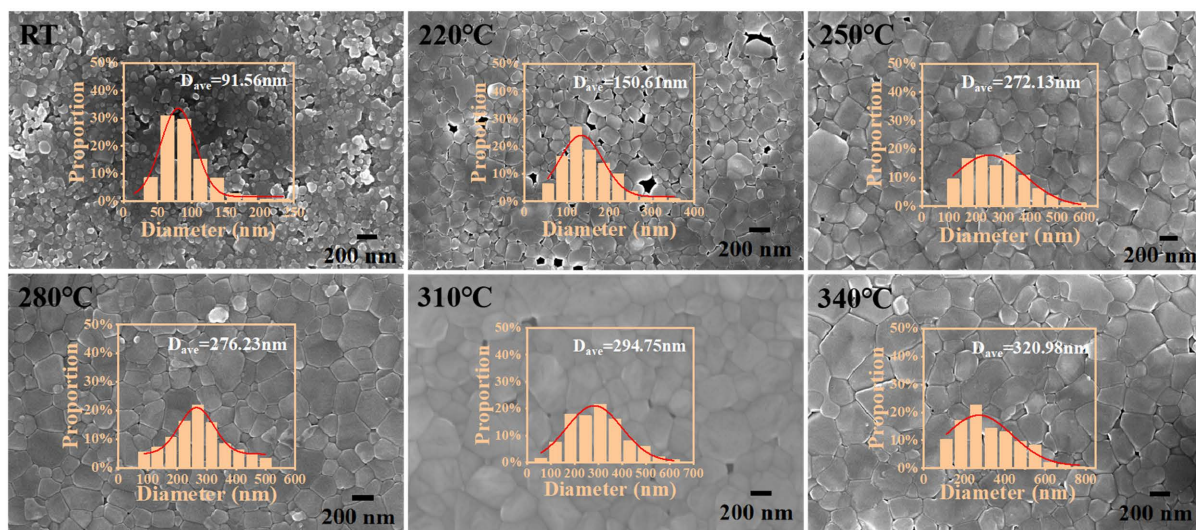


Figure 3. SEM surface morphology test of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films at different annealing temperatures

图 3. 不同退火温度下 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的 SEM 表面形貌测试

图 4 是不同 Er 掺杂的薄膜样品在 280°C 退火 10 min 后的 XRD 图谱。分析表明, 掺杂剂量为 0.25 和 0.5 的薄膜样品只有 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 对应的晶体衍射峰, 而掺杂剂量为 0.75 的样品中出现了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 和 AgCl 所对应的衍射峰。这说明 Er 掺杂为 0.75 时超过其在 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 固溶度, 引起杂相的产生。对于位于 31.78° 的 (004) 晶面的衍射峰进行局部放大, 可以看到, 随着掺杂元素化学计量比的增加, (004) 衍射峰向大角度方向偏移。由于 Er^{3+} 的离子半径为 0.088 nm, 远小于 Bi^{3+} 离子半径 0.103 nm, 因此 Er^{3+} 掺杂取代 Bi^{3+} 将引起晶格畸变, 晶格常数变小, 引起衍射峰向大角度偏移, 与 XRD 的结果一致。

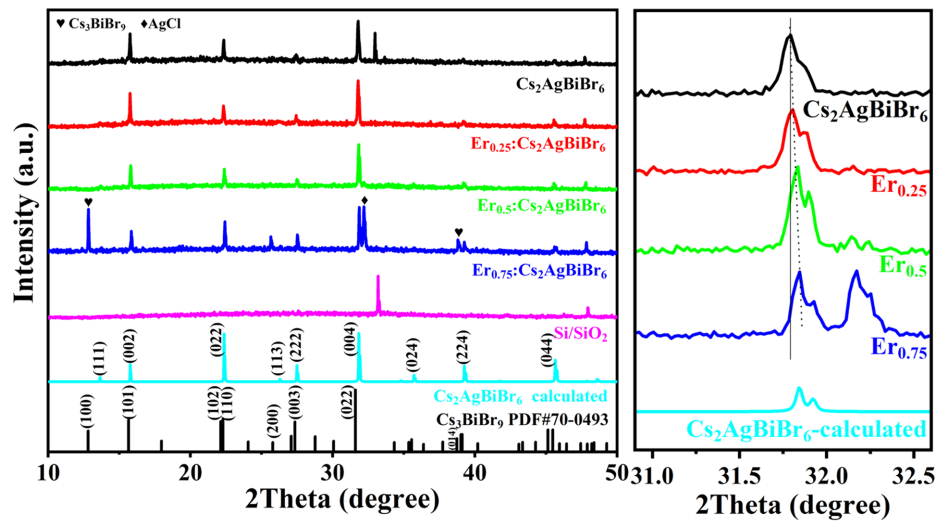


Figure 4. XRD patterns and local magnification of different Er doped $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films
图 4. 不同 Er 掺杂 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的 XRD 谱图及局部放大图

图 5(a)为 280℃退火条件下 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的不同元素 EDS 能谱成像图。Cs、Ag、Bi、Br 四种元素均均匀分布。表 3 为相应能谱的元素定量分析，可以看到，原子比 Cs:Ag:Bi:Br 为 2:1:1:6，说明所生成的薄膜满足 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的化学计量比。图 5(b)~(f)为扫描电镜测试的不同 Er 掺杂剂量下薄膜表面形貌图。当掺杂浓度 x 等于和小于 0.5 时，Er 掺杂样品的晶粒尺度没有发生明显的变化，当 x 等于 0.75 时，平均粒径增加。考虑到 XRD 中 x 等于 0.75 的样品中有杂相产生，说明杂相在晶粒生长中起籽晶诱导作用，促进晶粒长大，并引起晶粒间孔隙形成。掺杂剂量为 $x = 0.25$ 和 0.5 的样品，具备致密低孔隙的表面形貌特征，将用于后续的光电探测器件的分析。

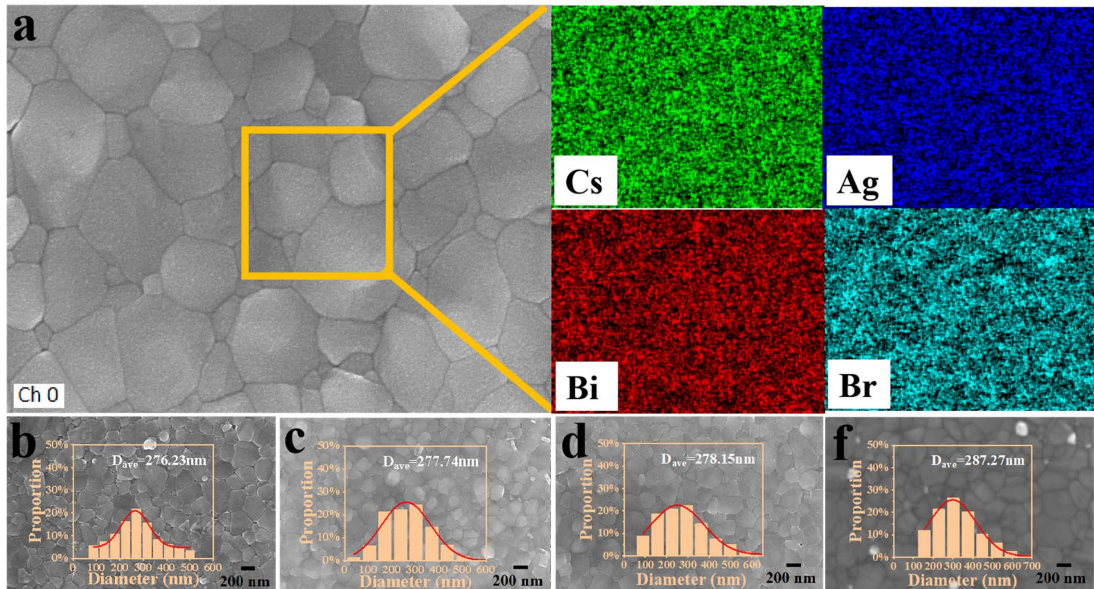


Figure 5. (a) EDS element distribution for the SEM image of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ film; (b)~(f) SEM atlas of different $\text{Er}_x:\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$)

图 5. (a) $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的 SEM 图像相应区域对于的 EDS 元素分布图; (b)~(f) 不同 $\text{Er}_x:\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的 SEM 图谱($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$)

Table 3. EDS quantitative analysis of Cs₂AgBiBr₆ films
表 3. Cs₂AgBiBr₆ 薄膜的 EDS 元素定量分析

元素	原子百分比	偏差(%)
Cs	20.93	0.6
Ag	9.17	0.25
Bi	9.83	0.48
Br	61.08	1.63

图 6(a)为不同 Er 掺杂浓度样品的光吸收谱。图 6(b)为根据 Tauc plot 的方法分析薄膜的电子结构性能。根据 Kubelka-Munk 方程 Eq.(1),

$$(\alpha hv)^{1/2} = A(hv - E_g) \quad (1)$$

α 为吸光指数, h 为普朗克常数, ν 为频率, A 为常数, E_g 为半导体禁带宽度。可以计算得到生长的薄膜的带隙值。在光吸收带尾部分的光吸收来源于薄膜材料的晶体结构缺陷。Er 掺杂剂量为 0.25 样品的带尾光吸收与未掺杂的样品基本一致, 保持最低的缺陷浓度。随 Er 掺杂剂量增加带尾吸收逐渐增大, Er 掺杂剂量为 0.75 的样品中缺陷浓度最高。图 6(c)为不同掺杂剂量对应的光学带隙值, 随着掺杂浓度增加, 光学带隙不断降低, 其变化值小于 0.1 eV, 说明 Er 掺杂为浅能级掺杂。图 6(d)为样品在室温下以 420 nm 波长的激光光源作为激发光, 加 435 nm 的滤光片测量的荧光光谱。Er 掺杂剂量为 0.25 时, PL 荧光峰强度比未掺杂的样品增加了 1.6 倍, 达到最大值。继续增加 Er 的掺杂剂量, PL 荧光峰值强度逐渐下降, 这与光吸收图谱中观察到的带尾缺陷密度增加相复合。以上结果说明, Er 掺杂剂量为 0.25 时, 样品具有最低的缺陷密度, 降低了非辐射复合, 从而发光性能最强。

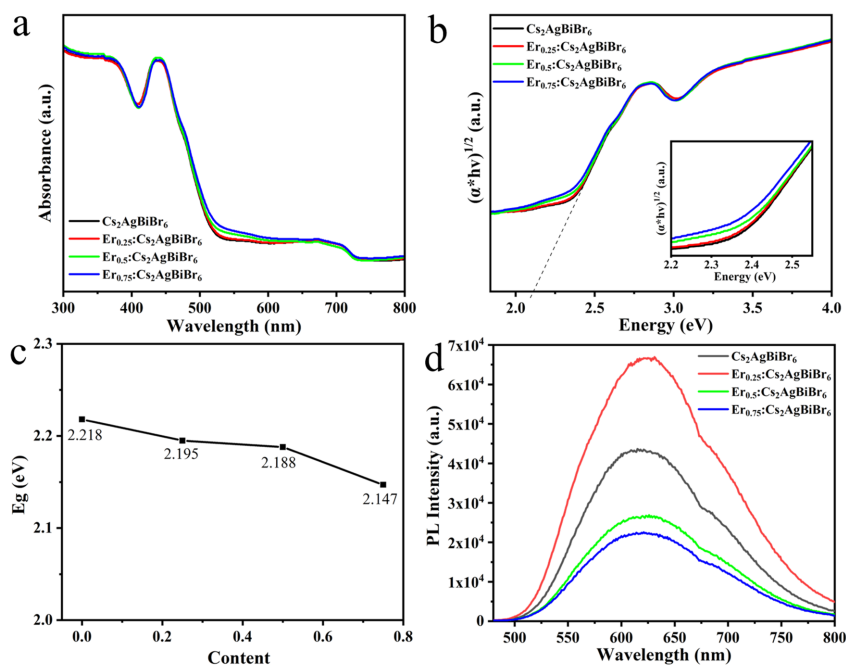


Figure 6. Annealed at 280°C, Er-doped Cs₂AgBiBr₆ films with different doses: (a) Optical absorption spectra; (b) Tauc curve; (c) Optical band gap; (d) PL fluorescence spectrum
图 6. 280°C 退火条件下, 不同剂量 Er 掺杂的 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜: (a) 光吸收谱图; (b) Tauc 曲线; (c) 光学带隙; (d) PL 荧光光谱

将 Er 浓度为 0, 0.25 和 0.5 的三个样品镀上金电极, 制备成平面光电导探测器, 在不同光波长和光照强度下进行 I-V 及 I-t 性能测试。选择波长为 365 nm 和 530 nm 的单色 LED 作为激发光源。图 7(a)和图 7(b)分别为典型样品($\text{Er}_{0.25}:\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 样品)在 365 nm 紫外光不同光照强度下的 I-V 曲线和 5 V 偏压下的光功率密度 - 光电流的关系曲线。器件的光电流随着光照强度从 46.51 μW 增加到 625.7 μW 而不断增加, 说明薄膜具有较高的光吸收系数, 还没有达到饱和吸收, 能适用于更高光照强度的探测。光响应率是用来描述探测器的输入光信号转换成输出电信号的能力。通常是指单位功率入射光照到一定面积上, 器件所产生的光电流。其计算公式为:

$$R = \frac{I_p - I_d}{P \times S} = \frac{I_{ph}}{P_{opt}} \quad \text{Eq. (2)}$$

I_p 是光电流, I_d 是暗电流, P 是光功率密度, S 是器件的有效光照面积(在本实验中为 0.002 cm^2), I_{ph} 是光电流增加值, P_{opt} 是有效的入射光的光功率。探测率是描述一个探测器性能的重要参数, 探测率越大, 表明探测器对光的探测能力越强, 其计算公式为:

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2q \frac{I_d}{S}}} \quad \text{Eq. (3)}$$

q 是电子电荷, I_d 是暗电流, S 是器件的有效光照面积。

图 7(c)、图 7(d)分别显示了不同 Er 掺杂下器件响应率和探测率与入射光功率密度之间的关系。可以看到, 掺杂后的两个样品的响应率和探测率均比未掺杂样品有所提升。其中当掺杂剂量 $x = 0.25$, 在光功率密度为 46.51 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 响应率最大, 为 $1.26 \times 10^{-3} \text{ A/W}$ 。当光功率密度逐渐增大时, 响应率会逐渐衰减, 说明样品具有更好的弱光探测能力。同样, Er 掺杂剂量为 $x = 0.25$ 的样品也具有最大探测率, 在光功率密度为 46.51 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 探测率为 $7.93 \times 10^9 \text{ Jones}$, 是不掺杂样品的 3.6 倍。这一结果充分说明适量的 Er 掺杂有利于器件探测性能的提升。

图 7(e)是在 5 V 偏压下, $x = 0.25$ 样品的瞬态光电流随光功率密度变化的 I-t 特性曲线。瞬态光电流随着光功率密度的增加而不断增加, 并具有良好的稳定性和重复性。当光功率密度为 625.7 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 样品的响应时间和回复时间 τ_{on}/τ_{off} 分别为 0.448 s/0.481 s, 表现出优异的瞬态响应特性。图 7(f)为在光功率密度为 46.51 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的弱光光照下, 不同偏压的瞬态光电响应 I-t 曲线。当偏压为 1 V 时, 器件的响应时间和回复时间过长, 表现为三角型的光电响应。当偏压增加到 2 V 以上时, 器件的响应曲线呈方波特性。瞬态光电流随偏压增大而增加, 响应时间和回复时间显著缩短。此外, 当偏压为 5 V 时, 瞬态光电流多次循环后, 基线电流及瞬态电流不断攀升。这可能来源于器件在瞬态通电中的自加热效应引起薄膜电阻的改变。由于弱光条件下光电流数值过小, 这种自加热效应引起的电流不稳定就更加明显。

图 8(a)为 530 nm 的光源照射下, $\text{Er}_{0.25}:\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 样品在 5 V 偏压下测量的光功率密度 - 光电流关系曲线。可以看到, 样品对 530 nm 的光也具备很高的光电响应, 光电流随光功率密度的增加而增大, 光功率密度增加到 2738 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 光电流仍没达到饱和, 说明器件具有较大的光功率探测范围。图 8(c)和图 8(d)是在 5 V 偏压、不同光照强度下的响应率与探测率曲线。通过比较 Er 掺杂剂量为 0、0.25、0.5 的三个样品, 可以得到与 365 nm 光照下一样的规律。掺杂样品比不掺杂样品具有更高的响应率与探测率。当掺杂剂量 $x = 0.25$ 时, 器件的性能最佳, 在光功率密度为 105.9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 响应率和探测率分别为 $1.21 \times 10^{-3} \text{ A/W}$ 和 $4.98 \times 10^9 \text{ Jones}$ 。响应率和探测率随着光功率密度的增加而降低, 说明器件更适合应用于弱光探测。图 8(b)为 $\text{Er}_{0.25}:\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜样品在 5V 偏压下瞬态 I-t 特性曲线。瞬态 I-t 曲线为方波特性, 响应和回复时间 τ_{on}/τ_{off} 分别为 0.543 s/0.606 s, 并具有良好的循环稳定性。

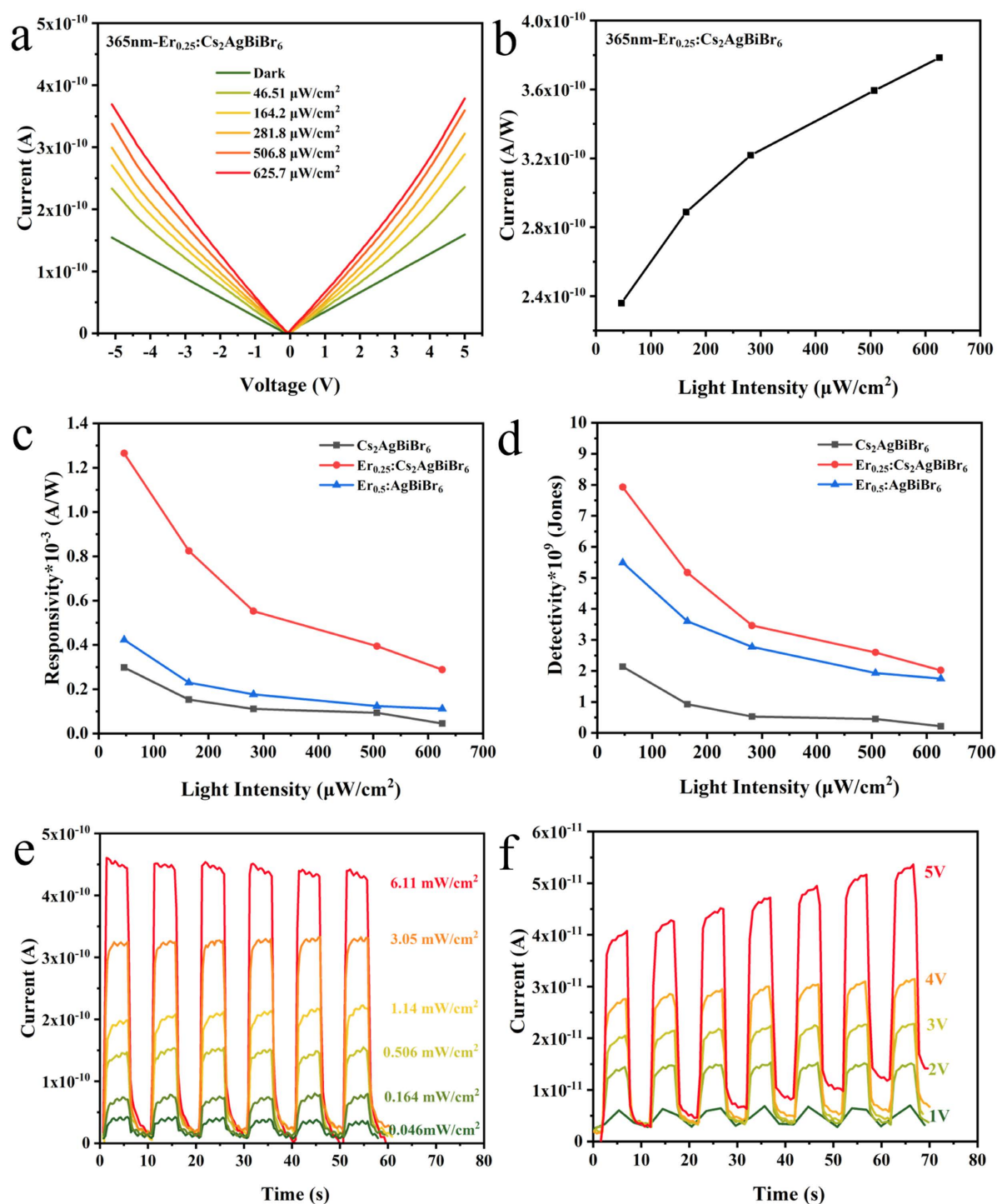


Figure 7. The photoelectric response of the film at 365 nm wavelength: (a) The I-V curve of $\text{Er}_{0.25}\text{:Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ sample at different optical power densities ; (b) The relationship between optical power density and photocurrent at 5 V bias; (c) Response rate ; (d) Detection rate curves of samples with different Er doping concentrations under 5V bias and different light intensity; (e) I-t curves of $\text{Er}_{0.25}\text{:Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ samples under different optical power and 5 V bias voltage; (f) I-t curves under different bias voltage and optical power of $46.51 \mu\text{W}$

图 7. 波长 365 nm 光照下薄膜的光电响应： $\text{Er}_{0.25}\text{:Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 样品在(a)不同光功率密度下的 I-V 曲线和(b) 5 V 偏压下的光功率密度 - 光电流的关系曲线；不同 Er 掺杂浓度样品在 5 V 偏压、不同光强下的(c)响应率和(d)探测率曲线； $\text{Er}_{0.25}\text{:Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 样品在(e)不同光功率、5 V 偏压下的 I-t 曲线和(f)不同偏压、光功率为 $46.51 \mu\text{W}$ 下的 I-t 曲线

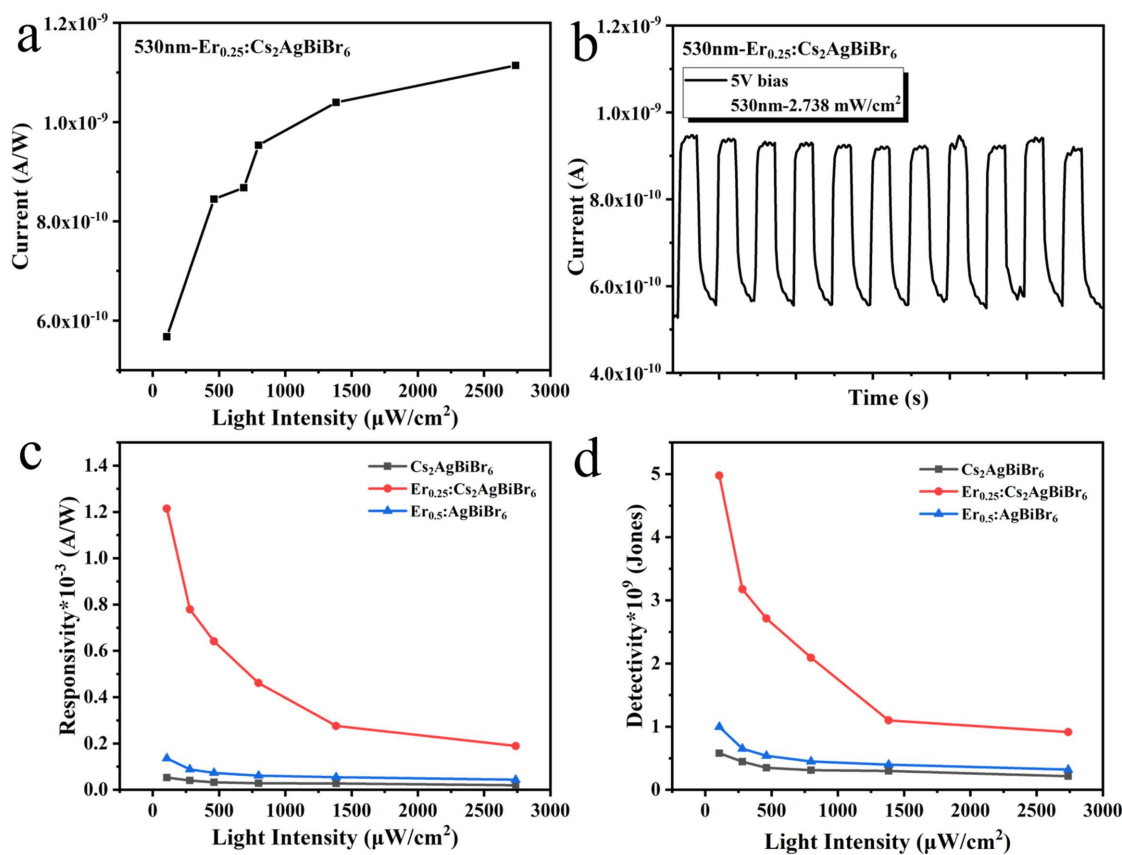


Figure 8. Photoelectric response of thin film samples under 530 nm light source. (a) Curve of optical power density-photocurrent relationship of $\text{Er}_{0.25}:\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ sample under 5 V bias; (b) Transient I-t curve of $\text{Er}_{0.25}:\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ thin films sample under illumination of 5 V bias voltage of 2.738 mW/cm^2 ; Photoelectric properties of samples with different Er doping concentrations under 5V bias and different light intensities (c) responsivity; (d) detectivity

图8. 530 nm光源下薄膜样品的光电响应(a) $\text{Er}_{0.25}:\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 样品在5 V偏压下光功率密度-光电流关系曲线; (b) $\text{Er}_{0.25}:\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜样品在5 V偏压2738 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 光照下的瞬态I-t曲线; 不同Er掺杂浓度样品在5 V偏压、不同光强下的(c)响应率和(d)探测率曲线

4. 结论

本文通过热蒸发镀膜法成功在 Si/SiO_2 衬底上制备成表面致密、低空隙、低缺陷密度的 Er 掺杂 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜, 并将其应用于平面光导型光电探测器。研究表明, 当 Er 的掺杂剂量为 0.25, 退火温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜具有最低缺陷密度和最高的荧光发光强度。在紫外光和可见光下均具备良好的弱光探测性, Er 掺杂剂量为 $x = 0.25$ 的样品也具有最大探测率, 在光功率密度为 46.51 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时, 探测率为 7.93×10^9 Jones, 是不掺杂样品的 3.6 倍, 显著高于不掺杂样品的探测性能。这一结果说明, Er 掺杂可以有效调节钙钛矿薄膜的生长和缺陷密度, 提升光电响应。

基金项目

本研究得到了国家自然科学基金(批准号: 12174092)的资助。

参考文献

- [1] Nikl, M. and Yoshikawa, A. (2015) Recent R & D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection. *Advanced Optical Materials*, 3, 463-481. <https://doi.org/10.1002/adom.201400571>

- [2] Androulakis, J., Peter, S.C., Li, H., *et al.* (2011) Dimensional Reduction: A Design Tool for New Radiation Detection Materials. *Advanced Materials*, **23**, 4163-4167. <https://doi.org/10.1002/adma.201102450>
- [3] Wu, K., Bera, A., Ma, C., *et al.* (2014) Temperature-Dependent Excitonic Photoluminescence of Hybrid Organometal Halide Perovskite Films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 22476-22481. <https://doi.org/10.1039/C4CP03573A>
- [4] Wu, C., Zhang, Q., Liu, Y., *et al.* (2018) The Dawn of Lead-Free Perovskite Solar Cell: Highly Stable Double Perovskite Cs₂AgBiBr₆ Film. *Advanced Science (Weinh)*, **5**, Article ID: 1700759. <https://doi.org/10.1002/advs.201700759>
- [5] Shi, Z., Li, Y., Li, S., *et al.* (2018) Localized Surface Plasmon Enhanced All-Inorganic Perovskite Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Coaxial Core/Shell Heterojunction Architecture. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1707031. <https://doi.org/10.1002/adfm.201707031>
- [6] Zhu, H., Fu, Y., Meng, F., *et al.* (2015) Lead Halide Perovskite Nanowire Lasers with Low Lasing Thresholds and High Quality Factors. *Nature Materials*, **14**, 636-642. <https://doi.org/10.1038/nmat4271>
- [7] Dou, L., Yang, Y.M., You, J., *et al.* (2014) Solution-Processed Hybrid Perovskite Photodetectors with High Detectivity. *Nature Communications*, **5**, 5404. <https://doi.org/10.1038/ncomms6404>
- [8] Steele, J.A., Pan, W., Martin, C., *et al.* (2018) Photophysical Pathways in Highly Sensitive Cs₂AgBiBr₆ Double-Perovskite Single-Crystal X-Ray Detectors. *Advanced Materials*, **30**, e1804450. <https://doi.org/10.1002/adma.201870353>
- [9] Zhang, L., Liu, C., Wang, L., *et al.* (2018) Pressure-Induced Emission Enhancement, Band-Gap Narrowing, and Metalization of Halide Perovskite Cs₃Bi₂I₉. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **57**, 11213-11217. <https://doi.org/10.1002/anie.201804310>
- [10] De Roo, J., Ibanez, M., Geiregat, P., *et al.* (2016) Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano*, **10**, 2071-2081. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b06295>
- [11] Sun, C., Zhang, Y., Ruan, C., *et al.* (2016) Efficient and Stable White LEDs with Silica-Coated Inorganic Perovskite Quantum Dots. *Advanced Materials*, **28**, 10088-10094. <https://doi.org/10.1002/adma.201603081>
- [12] Niu, G., Guo, X. and Wang, L. (2015) Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 8970-8980. <https://doi.org/10.1039/C4TA04994B>
- [13] Shi, Z., Li, S., Li, Y., *et al.* (2018) Strategy of Solution-Processed All-Inorganic Heterostructure for Humidity/Temperature-Stable Perovskite Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *ACS Nano*, **12**, 1462-1472. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b07856>
- [14] Koliogiorgos, A., Garoufalos, C.S., Galanakis, I., *et al.* (2018) Electronic and Optical Properties of Ultrasmall ABX₃ (A = Cs, CH₃NH₃/B = Ge, Pb, Sn, Ca, Sr/X = Cl, Br, I) Perovskite Quantum Dots. *ACS Omega*, **3**, 18917-18924. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02525>
- [15] Sæterli, R., Selbach, S.M., Ravindran, P., *et al.* (2010) Electronic Structure of Multiferroic BiFeO₃ and Related Compounds: Electron Energy Loss Spectroscopy and Density Functional Study. *Physical Review B*, **82**, 064102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.064102>
- [16] Lei, L.-Z., Shi, Z.-F., Li, Y., *et al.* (2018) High-Efficiency and Air-Stable Photodetectors Based on Lead-Free Double Perovskite Cs₂AgBiBr₆ Thin Films. *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 7982-7988. <https://doi.org/10.1039/C8TC02305K>
- [17] Wang, M., Zeng, P., Wang, Z., *et al.* (2020) Vapor-Deposited Cs₂AgBiCl₆ Double Perovskite Films toward Highly Selective and Stable Ultraviolet Photodetector. *Advanced Science*, **7**, 1903662. <https://doi.org/10.1002/advs.201903662>
- [18] Zhou, Y., Chen, J., Bakr, O.M., *et al.* (2018) Metal-Doped Lead Halide Perovskites: Synthesis, Properties, and Optoelectronic Applications. *Chemistry of Materials*, **30**, 6589-6613. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02989>
- [19] Liu, G., Zhang, Z., Wu, C., *et al.* (2022) Extending Absorption of Cs₂AgBiBr₆ to Near-Infrared Region (≈ 1350 nm) with Intermediate Band. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2109891. <https://doi.org/10.1002/adfm.202109891>
- [20] 黄富强, 秦鹏, 秦锦峰. 一种 Cu 掺杂双钙钛矿材料及其制备方法[P]. 中国, CN113697855B. 2022-07-12.
- [21] Yu, P., Cao, S., Zeng, R.-S., *et al.* (2020) Advances in Improved Photoluminescence Properties of All Inorganic Perovskite Nanocrystals via Metal-Ion Doping. *Acta Physica Sinica*, **69**, Article ID: 187801. <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200795>
- [22] Yang, Z., Yu, Z., Wei, H., *et al.* (2019) Enhancing Electron Diffusion Length in Narrow-Bandgap Perovskites for Efficient Monolithic Perovskite Tandem Solar Cells. *Nature Communications*, **10**, 4498. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12513-x>
- [23] Rong, S., Xiao, Y., Jiang, J., *et al.* (2020) Strongly Enhanced Photoluminescence and Photoconductivity in Erbium-Doped MAPbBr₃ Single Crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 8992-8998.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01959>

- [24] 林金填, 陈磊, 李超, 等. 离子共掺杂对 BaTiO₃:Er 上转换发光性能的影响[J]. 中国照明电器, 2018(5): 6-9.
- [25] McClure, E.T., Ball, M.R., Windl, W., *et al.* (2016) Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl) New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors. *Chemistry of Materials*, **28**, 1348-1354.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04231>