

基于钙钛矿单晶片表面周期性结构的高性能近红外光探测器

张振宇, 汪国平

(深圳大学电子与信息工程学院, 人工微结构光电材料与器件实验室, 深圳 518060)

摘要 借助空间限域法制备了毫米级的甲基碘化铅铋(MAPbI₃)单晶片, 并利用聚焦离子束刻蚀(FIB)技术在其表面加工周期性结构, 使其共振吸收峰调节至近红外波段, 基于此有源层构筑了纵向结构的光探测器. 相比于MAPbI₃单晶片基器件, 该器件对双光子近红外光(1064 nm)的探测能力有近2个数量级的显著提高, 响应度达0.6 A/W, 开关比可达 1.7×10^4 (动态线性区约84.6 dB), 外量子效率为58.2%, 比探测率约为 6.3×10^{12} Jones (1 Jones= $1\text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$). 研究结果证实了利用FIB技术加工MAPbI₃单晶片表面周期性结构的高度可行性, 这将促进钙钛矿单晶片基高性能近红外光探测器的设计和制备.

关键词 钙钛矿单晶片; 近红外光探测器; 聚焦离子束刻蚀; 共振吸收

中图分类号 O649.4

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240347

High-performance Near-infrared Photodetector Based on Surface Periodic Structure of the Perovskite Single-crystal Sheet

ZHANG Zhenyu*, WANG Guoping*

(Laboratory of Artificial Microstructure Optoelectronic Materials and Devices, College of Electronics and Information Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract In this paper, millimeter-sized CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃) single-crystal sheets (SCSs) were synthesized using the spatial confinement method, and the periodic structures were fabricated on the SCS surface by focused ion beam (FIB) etching technology, enabling the resonance absorption peak to be located in the near-infrared band. Based on this active layer, a longitudinal-structured photodetector (PD) was constructed. The detection capability of such device in the two-photon near-infrared light (1064 nm) was significantly enhanced by two orders of magnitude compared to the device based on pristine MAPbI₃ SCSs. Specifically, the PD responsivity can reach 0.6 A/W, the on-off ratio can reach 1.7×10^4 (the dynamic linear region is approximately 84.6 dB), the external quantum efficiency can reach 58.2%, and the specific detectivity is about 6.3×10^{12} Jones (1 Jones= $1\text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$). The result demonstrates the high feasibility of FIB etching for processing the periodic structure on the surface of MAPbI₃ SCSs, which will greatly contribute to the design and fabrication of high-performance near-infrared photodetectors based on perovskite single-crystal sheet.

Keywords Perovskite single-crystal sheet; Near-infrared photodetector; Focused ion beam etching; Resonance absorption

收稿日期: 2024-07-10. 网络首发日期: 2024-09-23.

联系人简介: 张振宇, 男, 博士, 助理教授, 主要从事光电半导体材料及其器件方面的研究. E-mail: zhangzhenyu@szu.edu.cn

汪国平, 男, 博士, 教授, 主要从事人工微结构光电材料及其器件方面的研究. E-mail: gpwang@szu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 62005183)和国家重点研发计划项目(批准号: 2022YFA1404500)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 62005183) and the Key Project of the National Key Research and Development Program of China (No. 2022YFA1404500).

钙钛矿单晶片具有长程有序的晶格结构,从而呈现出全光谱光吸收、超低缺陷态密度^[1]、超长载流子扩散长度^[2]以及更优的几何控制^[3].此外,钙钛矿单晶片通过消除纵向尺寸大幅提高了结构几何的比表面积^[3],产生了一系列有益的效果,如可显著降低大尺寸立方体单晶中表面和体相激发态特性差异的卷积影响^[4],使单光子激发下的晶格材料利用率大幅提高^[5],还呈现出更好的传热特性和反应活性等.这些出色的特性使得钙钛矿单晶片成为研究钙钛矿材料固有物理属性的理想对象,也为高性能光探测器的研发提供了最佳结构平台,目前,基本上可被视为支撑钙钛矿器件光电子性能上限的几何架构.

目前,钙钛矿单晶片已被广泛应用于钙钛矿器件中,除了基于此的高效率(11%)、易操控的横向结构钙钛矿太阳能电池^[6]和高亮度(86000 cd/m²)、高效率(11.2%)的钙钛矿发光二极管^[7],它主要还是在光电器件应用中的表现出色,如实现了超高响应度(5600 A/W)且高速的(0.2 MHz, 3 dB)光探测器器件^[8]、弯曲电性比传统介电体大数百万倍的光致伸缩电器件^[9]、高法拉第效率(93%)的光电化学器件^[10]、高竞争转换效率(2527 $\mu\text{C}\cdot\text{Gyair}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)的X射线探测器^[11]以及多像素(100-pixel)且超高灵敏的(2.5 A/W)的传感器阵列装置等^[12].

通常,甲基碘化铅铵(MAPbI₃)具有较高的结晶能垒、较差的溶剂相容性以及较大的晶格常数,致使其在溶液结晶过程中往往难以形成长程有序的大尺寸单晶结构^[13];但它较长的载流子扩散长度和更全面的光谱吸收范围,又使其常被用于光探测器的有源层^[14].然而,即使是碘卤素的大尺寸钙钛矿单晶,其在近红外光光谱范围内的双光子吸收效率依然很低,通常无法通过材料改性来解决这一根本问题,故而需要借助后处理手段来增强其对近红外光的吸收.即引入周期性结构,通过吸收共振的调节来增强其对特定波长近红外光的吸收,增强光激载流子的浓度,最终使器件的光电响应能力显著提高.

基于表面周期性结构的纵向器件有两种设计方式:(1)在基底上预先制备金属周期性结构,随后在周期性结构表面依次覆盖一层钙钛矿有源层和蒸镀一层金属电极层,以此达成器件的构建^[15,16];(2)预先在金属基底上制备一层钙钛矿有源层,之后在有源层表面构建周期性结构并蒸镀一层金属电极层,从而实现器件的构建^[17].在前一种方法中,为了确保钙钛矿有源层与金属周期性结构的紧密贴合,其仅适用于钙钛矿多晶薄膜架构;而后一种方法仅对周期性结构的加工方式有需求,可应用于钙钛矿单晶片和多晶薄膜结构.相比于多晶架构,钙钛矿单晶在器件性能和长期稳定性方面具有显著优势.

本文运用空间限域溶液结晶法在金属基底上优先制备出MAPbI₃单晶片,而后借助聚焦离子束刻蚀技术(Focused ion beam, FIB)对单晶片表面进行周期性结构加工,使其共振吸收峰调至近红外波段,最后在结构表面蒸镀金属电极层完成纵向器件的构建.该器件对双光子近红外光(1064 nm)的响应度达0.6 A/W,开关比可达 1.7×10^4 (动态线性区约84.6 dB),外量子效率可达58.2%,比探测率约为 6.3×10^{12} Jones(1 Jones=1 cm²·Hz^{1/2}·W⁻¹).

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

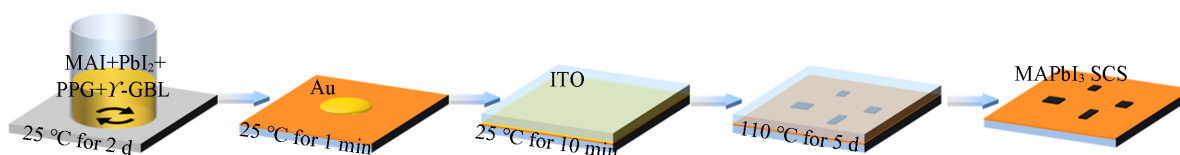
γ -丁内酯(γ -GBL)、甲基碘化铵(MAI)、碘化铅(PbI₂)和聚丙二醇(PPG, 2000),分析纯,美国Sigma-Aldrich公司;乙醇和丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司.

Scios02型双束扫描电子显微镜(SEM)和Scios型离子束聚焦刻蚀系统(FIB),美国FEI公司;NTEGRA II型原子力显微镜(AFM),俄罗斯NT-MDT公司;MiniFlex600型X射线衍射仪(XRD),日本Rigaku公司;UV-2500型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),日本Shimadzu公司;inVia型光谱仪,英国Renishaw公司;ScanPro Advance型光电测试系统,南京迈塔光电公司;SPC-130型相干单光子计数器系统(TCSPC),德国Becker&Hickel公司;Nano 36型热蒸镀膜仪,美国Kurt J. Lesker公司.

1.2 实验过程

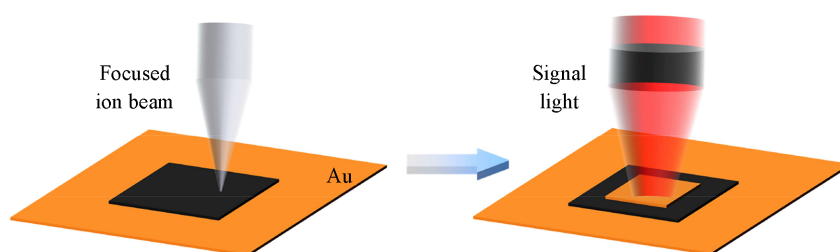
1.2.1 MAPbI₃单晶片的合成、表面加工及其光电器件的构筑 采用空间限域的溶液结晶法制备

MAPbI₃单晶片. 首先, 将MAI和PbI₂以摩尔比1:1混合配制成溶液浓度为824.9 mg/mL且过滤澄清的前驱体 γ -GBL溶液, 在其中加入10 μ L PPG, 以促进MAPbI₃单晶片的大面积、高质量生长^[18]. 接着, 准备一片镀金膜的玻璃基底, 将2 μ L前驱体混合溶液滴在其表面, 而后将另一片清洗过的氧化铟锡(ITO)玻璃靠自身重力倒扣压在该液滴上, 构成微米级的腔式限域空间, 液滴在毛细作用下充满整个腔室. 随后, 对该夹层玻璃进行为期5 d的110 $^{\circ}$ C的高温结晶处理. 在此过程中, 腔中的 γ -GBL溶剂在夹层狭缝处缓慢蒸发, 同时前驱体逐渐结晶成MAPbI₃. 待溶剂完全蒸发干涸后, 将夹层竖直分离, 便可获得毫米级的MAPbI₃单晶片. 制备过程如Scheme 1所示.



Scheme 1 Schematic diagram of the preparation process for MAPbI₃ single-crystal sheet (SCS)

如Scheme 2所示, 对MAPbI₃单晶片的表面加工采用了FIB系统, 最优参数为30 kV的加速电压和10 pA的束流强度, 进行线性的周期性扫描刻蚀, 加工区域大于20 μ m \times 20 μ m, 以确保信号光可以全部聚焦在周期性结构表面. 最后, 利用掩模版覆盖未被刻蚀的表面, 并运用高真空热蒸镀膜仪在加工的表面区域蒸镀10 nm的铬和50 nm的金电极, 取下掩模版便完成了基于MAPbI₃单晶片周期性结构的纵向光电器件的构建.



Scheme 2 Schematic illustration of the surface periodic structure processing on MAPbI₃ single-crystal sheet

1.2.2 单晶片材料和器件的表征 单晶片表面的高清形貌图像通过双束SEM获取. 单晶片表面的高度在AFM的接触模式下, 利用涂有金的硅导电探针(NSG30/Au)进行测量. 吸收光谱在带有8 mm狭缝宽度的UV-Vis上测定. 荧光光谱通过光谱仪进行测量, 其中, 405 nm固态连续激光用作激发源. 光响应电流信号实验借助多参数迈塔光电测试系统实施, 此系统涵盖高精度源表充当伏特计和安培计, 两个同外部源表接触的探针, 连续光纤激光器(520/1064 nm)用作照明源, 以及两套1 μ m步长精度的三维位移平台. 该系统的时间分辨率为0.12 s, 激光输出模式由控制器调制. 荧光寿命通过单通道TCSPC系统表征, 皮秒二极管激光器以2 MHz的重复频率输出405 nm的激发波长. 样品的荧光信号经单色仪筛选通过光电倍增管放大后, 记录其动力学衰减曲线.

2 结果与讨论

2.1 MAPbI₃单晶片及其表面周期性结构的表征

利用空间限域法制备的钙钛矿单晶片的几何尺寸极度取决于空间夹层硬质基底与前驱体溶液中溶剂的相互作用, 前驱体离子的扩散速率由溶剂分子在衬底上传输的速率决定. 当夹层硬质基底具有较强的疏水性时(如ITO), 其非润湿表面会弱化溶剂-底物在衬底表面的相互作用, 进而促进溶剂的扩散. 因此, 在夹层亲水基底的条件下(如玻璃、重金属膜), 钙钛矿单晶片的几何尺寸会有一定程度的减小^[19]. 图1(A)为合成的最大的一个MAPbI₃单晶片的SEM照片, 可见, 该单晶片为非标准的矩形, 而是具有锯齿状边缘的非规则长条形, 最大尺度约为0.5 mm. 图1(B)给出了该MAPbI₃单晶片几何边缘处的高度表征切线, 可见单晶片的高度约为1 μ m. 纵向尺寸由紧密夹层的空间限域所调控, 并严格受

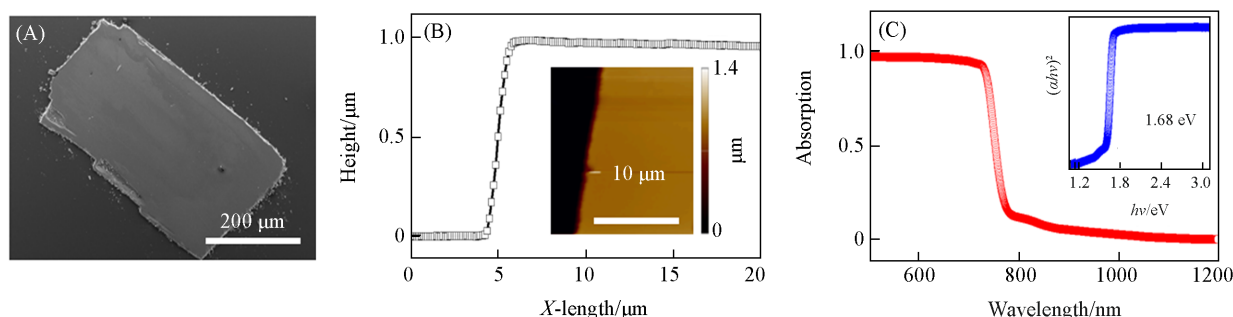


Fig. 1 SEM image of a whole MAPbI₃ single-crystal sheet(A), the cross-sectional AFM height curve of the sample and two-dimensional pattern(inset) near the edge(B), the absorption spectrum of the whole sheet and its Tauc plot(inset)(C)

到玻璃表面粗糙度的影响, 目前技术能达到的最小纵向尺寸大约为 1 μm. 图 1(B)插图展示的局部 AFM 高度二维图像也证实了该单晶片光滑的表面, 其表面粗糙度约为 1.8 nm. 图 1(C)给出了 MAPbI₃ 单晶片整片的吸收光谱, 其连续吸收带边为 744 nm, 插图中的 Tauc 图也显示了其带隙为 1.68 eV. 相较于厘米级的立方单晶, MAPbI₃ 单晶片由于尺寸效应, 其光谱均有一定的蓝移, 但其吸收光谱的微弱带尾也暗示了其更高的结晶质量和更少量的表面缺陷态^[20].

图 2(A)为 MAPbI₃ 单晶片表面加工后的 SEM 照片, 其呈现出标准的周期性结构, 结构脊的宽度评估约为 550 nm, 且每个刻蚀沟槽的边缘都非常清晰且光滑, 很好地证明了 FIB 技术加工高质量钙钛矿单晶周期性结构的可行性. 为了进一步表征该周期性结构的沟槽深度, 对其展开了二维的 AFM 表面形貌扫描[图 2(B)], 可以清晰地看出其三维立体的周期性沟槽, 通过横截面切线可评估沟槽的深度约为 330 nm[图 2(C)]. 该周期性结构的共振吸收峰的位置是决定其器件成败的关键, 对蒸镀金属层的周期性结构进行近红外光谱反射率的测量, 并以原始的 MAPbI₃ 单晶片作为参考, 其对比的反射光谱如图 2(D)所示, 相比于原始单晶片几乎 100% 的近红外光反射, 周期性结构在近红外光谱范围 (800~1500 nm) 内的反射率有显著的下降, 且在 1.0~1.1 μm 的近红外光吸收效率达到最高, 验证了该周期性结构增强器件近红外吸收效率的可行性.

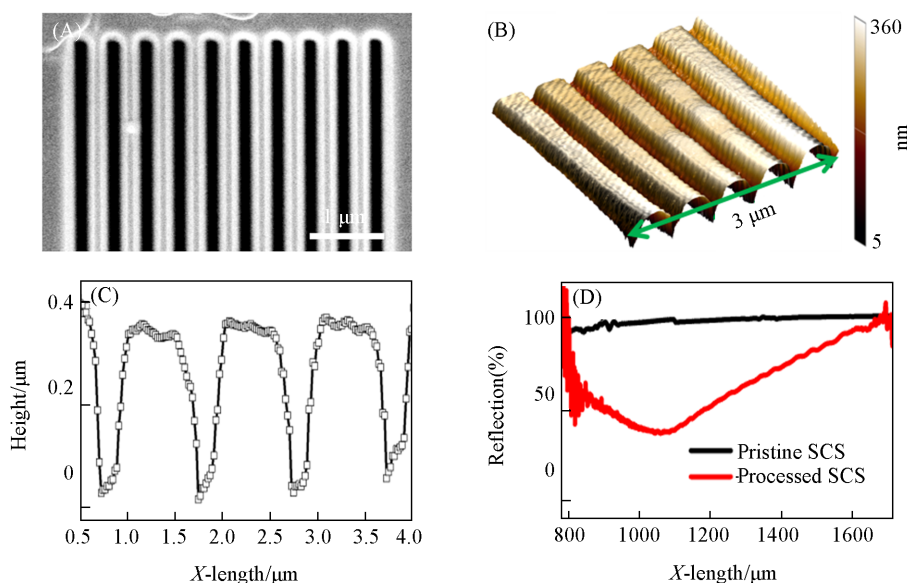


Fig. 2 SEM image(A), three-dimensional AFM image(B) and the cross-sectional AFM height curve(C) of the surface periodic structure, the near-infrared reflection spectra of pristine SCS and the surface periodic structure after the evaporation of 50 nm-thick Au layer(D)

2.2 基于MAPbI₃单晶片光探测器的单光子/双光子光谱响应能力

图3(A)和(B)给出了基于MAPbI₃单晶片的光探测器在不同光辐照功率下的电流-电压(*I-V*)曲线,并通过对其在520和1064 nm两个经典波段下的测试,评估其对单光子和双光子的光响应能力,将完全黑暗条件下的*I-V*曲线(橄榄绿色)设置为参考线.图3(C)和(D)展示了该器件在周期为10 s、占空比为50%的矩形方波脉冲光辐照下的电流随时间变化的开关比曲线(*I-t*),偏置电压为1 V.反对称的*I-V*曲线线型表明了MAPbI₃单晶片与上下金属电极层之间良好的肖特基接触,可被视作背靠背二极管的串联.为了测试器件的迟滞效应,采用循环伏安法对器件从-1 V至1 V再到-1 V的*I-V*曲线进行测试,鉴于MAPbI₃单晶片的高质量结晶,其少量缺陷态及受抑制的离子迁移致使器件的迟滞电压不超过100 mV.同时,MAPbI₃单晶片巨大的几何纵横比也大幅度削减了表相和体相激发态特性差异的卷积影响,因此,表面效应的单光子响应和体效应的双光子响应有着几乎一样的响应速度,均在0.12 s以内.

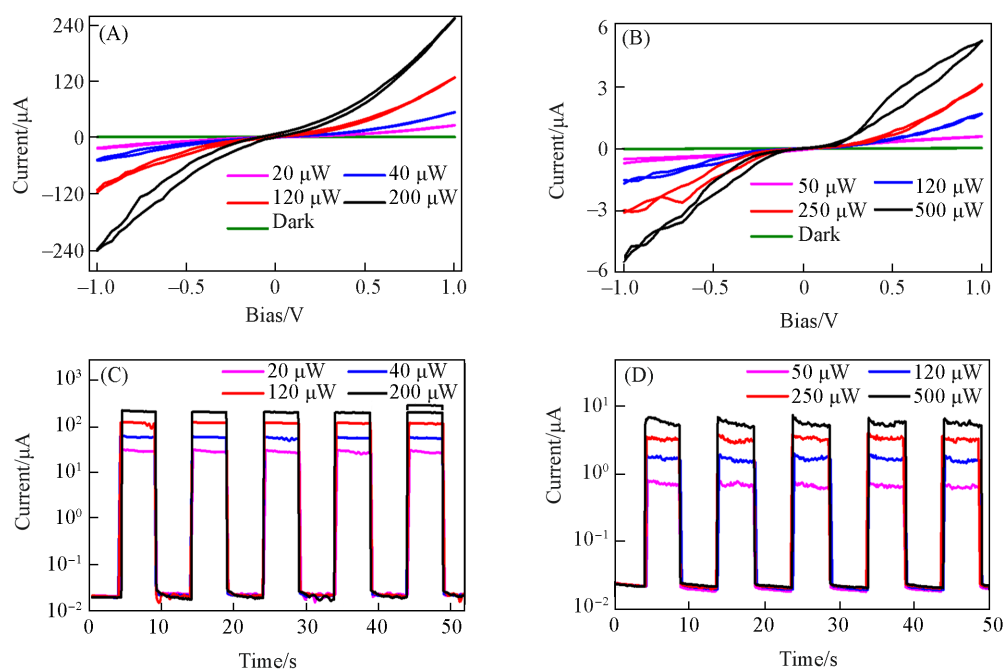


Fig. 3 *I-V* curves of the photodetector based on the MAPbI₃ single-crystal sheet at 520(A) and 1064 nm(B) continuous light irradiation with the device curve under dark conditions(olive curve) as a reference, *I-t* curves of the photodetector at 520(C) and 1064 nm(D) rectangular pulsed light irradiation with different powers

(C, D) The period of the pulse is 10 s, and the duty cycle is 50%.

评估了单晶片基光探测器的光响应度(R , A/W)、开关比(On/Off)、外量子效率(EQE, %)和比检测率(D , Jones)^[21,22].其中, R 是基本的一个参数,计算如下:

$$R = \frac{J_{\text{ph}} - J_{\text{d}}}{P_{\text{light}}} \quad (1)$$

式中: J_{ph} (A)为光电流强度; J_{d} (A)为暗电流强度; P_{light} (W)为光辐照功率.它通常反映了光探测器对光的敏感性,更高的 R 意味着其能够更大效率地响应光信号并将其转化为电信号.On/Off是另外一个基本参数,其计算如下:

$$\text{On/Off} = \frac{J_{\text{ph}}}{J_{\text{d}}} \quad (2)$$

开关比通常反映了光探测器对光信号探测的精度和可靠性,更高的开关比意味着能够忍耐更大的信号背景噪声,可大幅度降低器件对光信号的误判几率.响应度和开关比是光探测器件最基础、最重要的两个性能参数,其它的性能指标均由此延伸出来.如EQE的计算如下:

$$EQE = \frac{Rhc}{\lambda q} \times 100\% \quad (3)$$

式中： $h(\text{J}\cdot\text{s})$ 为普朗克常数； $c(\text{m/s})$ 为光速； $q(\text{C})$ 为基本电荷； $\lambda(\text{m})$ 为辐照光的波长。EQE通常表示光探测器能够将接收到的特定波长的光子转化为可测量的电荷载流子的能力，在百分比的表示下其有时会超过100%，这是因为里面有着比较复杂的电子倍增过程。另外一个参数是 D ，其计算如下：

$$D = \frac{R}{\sqrt{\frac{2qJ_d}{S}}} \quad (4)$$

式中： $S(\text{cm}^2)$ 为器件的操作面积。 D 是等效噪声功率的倒数，通常用于描述在遇到光信号时器件可以正确探测的概率，高的 D 意味着光检测器件工作的准确性和可靠性，降低其在真实场景下误探测发生的概率。

具体而言，基于MAPbI₃单晶片的光探测器对单光子可见光的 R 可达1.2 A/W，On/Off可达 1.4×10^4 ，EQE可达286.8%， D 约为 1.12×10^{13} Jones。器件对双光子近红外光的 R 仅为11 mA/W，On/Off仅为 3.3×10^2 ，EQE仅为1.28%， D 约为 1.04×10^{10} Jones。从数据对比来看，MAPbI₃单晶片对近红外双光子的吸收效率不足1%。

2.3 基于MAPbI₃单晶片周期性结构光探测器的单光子/双光子光谱响应能力

图4(A)和(B)给出了基于MAPbI₃单晶片周期性结构的光探测器在不同光辐照功率下的 I - V 曲线，并通过对其在520和1064 nm两个经典波段下的测试评估其对单光子和双光子的光响应能力，将完全黑暗条件下的 I - V 曲线(橄榄绿色)设置为参考线。图4(C)和(D)展示了该器件在周期为10 s、占空比为50%的矩形方波脉冲光辐照下的电流随时间变化的 I - t 曲线，偏置电压为1 V。

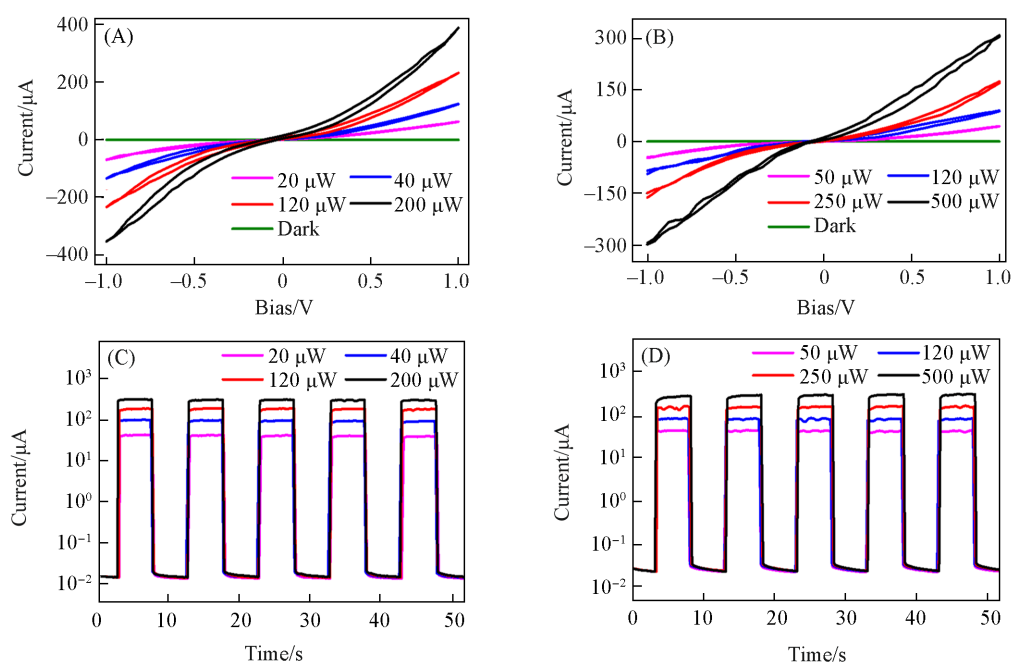


Fig. 4 I - V curves of the photodetector based on the surface periodic structure of MAPbI₃ single-crystal sheet at 520(A) and 1064 nm(B) continuous light irradiation with the device curve under dark conditions(olive curve) as a reference, I - t curves of the photodetector at 520(C) and 1064 nm(D) rectangular pulsed light irradiation with different powers

(C, D) The period of the pulse is 10 s, and the duty cycle is 50%.

在可见单光子模式下， R 增加至1.8 A/W，在相同功率辐照下，On/Off增至 1.6×10^4 ，在此基础上，EQE增至430.3%。 D 增至 1.68×10^{13} Jones。在近红外双光子模式下， R 显著增加至0.6 A/W；在相同功率辐照下，On/Off增至 1.7×10^4 ，EQE可达58.2%， D 可达 6.3×10^{12} Jones。从数据对比来看，在表面周期

性结构的加持下,以 R 为参考,器件对近红外双光子的吸收效率相比图3中的器件增加了53倍,基本也符合图2(D)的近红外反射率.

值得注意的是,不仅近红外双光子响应有显著增强,器件对可见单光子响应的性能也有一定程度的增强,各项指标的增幅在30%~50%之间.为了阐释这种机理,图5(A)绘制了MAPbI₃单晶片周期性结构的剖面示意图.众所周知,钙钛矿材料对单光子的吸收效率极高,单光子对钙钛矿单晶的穿透深度只有300 nm,因此,对于1 μm 厚的MAPbI₃单晶片而言,远离表面70%的晶格均无法参与光电转换过程,并且还额外增加了器件的电阻.然而经过FIB加工的MAPbI₃单晶片在一定程度上降低了纵向平均尺寸,在单光子信号光的照射下,不仅电阻减小且其纵向平均尺寸的减小也缩短了光激载流子到达上下电极所需迁移的距离,从而增强了器件的光电响应强度.对比图3(A)和图4(A),器件对520 nm信号光的响应度从1.2 A/W提高至1.8 A/W.

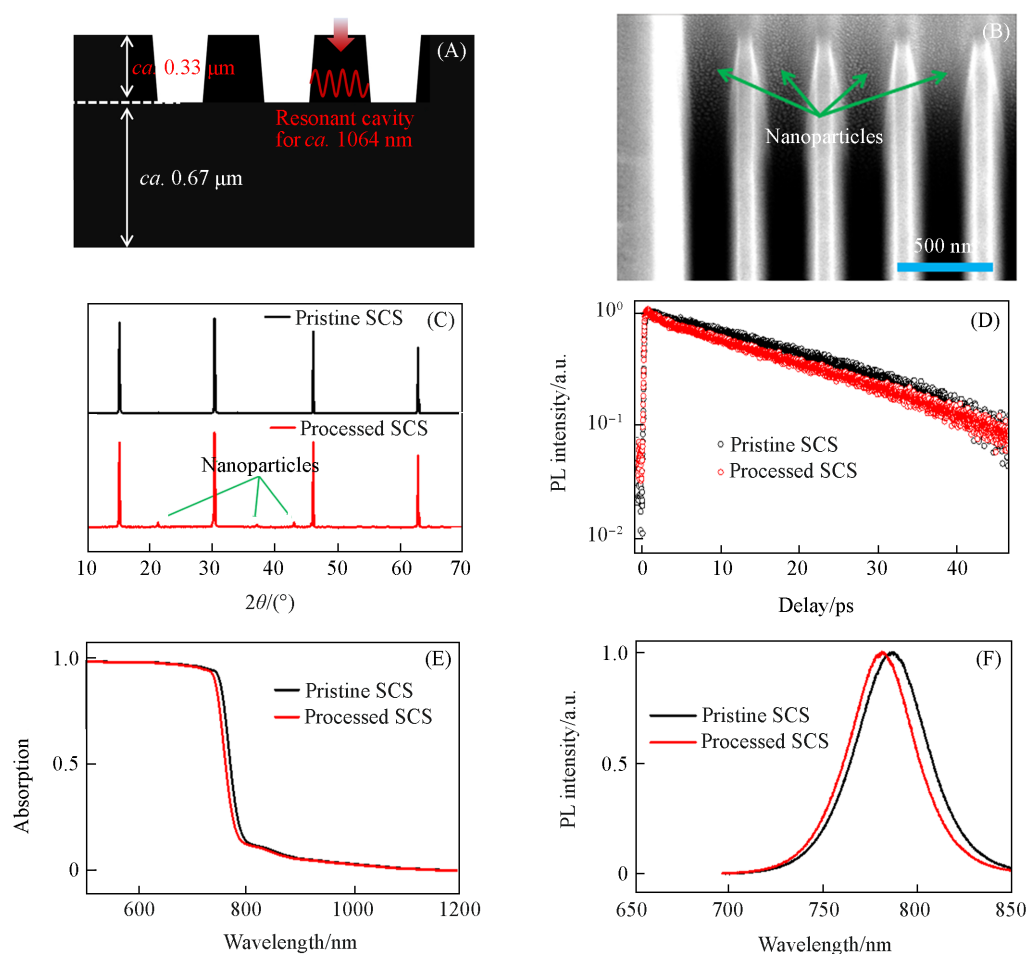


Fig. 5 Schematic diagram of the cross-sectional drawing of the periodic structure of the MAPbI₃ single-crystal sheet, as well as the resonant cavity for two-photon near-infrared light(A), magnified SEM image for the side facade of the surface periodic structure, with emphasis on marking the nanoparticles(B), comparative XRD patterns of MAPbI₃ single-crystal sheet before and after undergoing FIB process, with emphasis on marking the slight and complex crystal facets of nanoparticles(C), the comparative fluorescence lifetime curves(D), absorption(E) and fluorescence(F) spectra between pristine and FIB-processed MAPbI₃ single-crystal sheet

图2(A)的高清SEM照片呈现的是MAPbI₃单晶片表面周期性结构的俯视图,无法窥见其侧立面的形貌.故对周期性结构的侧立面进行了高清SEM表征[图5(B)],可见,MAPbI₃单晶片表面周期性结构的侧立面具有纳米颗粒的表面形态.表明在FIB的加工过程中,通过轰击,离子与MAPbI₃晶格间的相互作用致使表面部分晶体被打碎,在真空抽取的过程中,少量轰击产生的纳米颗粒会残留于周期性结

构的沟槽表面。从微弱且杂乱的XRD衍射峰能够识别出这些多晶纳米颗粒的高阶晶面[图5(C)], 而未经加工处理的MAPbI₃单晶部分仍然保持着与初始状态一致的高质量低阶衍射峰。此外, 鉴于钙钛矿材料的缺陷态主要集中在晶体表面, 这些纳米颗粒具有巨大的比表面积, 在结构几何上为高密度的缺陷态提供了良好的存在环境, 不过由于其占比较小, 所以会轻微加快载流子的复合, 进而致使荧光寿命稍有衰减[图5(D)]。

此外, 钙钛矿晶体材料具有非常显著的尺寸效应。具体而言, 对于MAPbBr₃, 当晶体尺寸从纳米级别的量子点增大至厘米级别的大尺寸晶体时, 其荧光峰可从505 nm红移至565 nm。同样, 对于MAPbI₃而言, 其荧光峰也会在765~820 nm之间根据尺寸的变化而进行调节^[1,23,24]。因此, 对于经过FIB加工后的MAPbI₃单晶片而言, 纵向平均尺寸的减小意味着其荧光峰将发生一定程度的蓝移, 其荧光峰发生了7 nm的蓝移(从787 nm至780 nm)[图5(E)], 相应地, 其吸收光谱也发生了蓝移, 吸收带边从744 nm缩短至736 nm[图5(F)], 在一定程度上, 这略微缩小了其单光子响应波长的范围。

然而, 这种对材料性能的负面影响在器件性能增强的情况下可以忽略不计。除了所陈述的单光子响应增强, 在双光子信号光的辐照下, 尽管其纵向平均尺寸的减小降低了对双光子信号光的穿透吸收, 但它提供了一个可共振的表面周期性结构。由于所加工沟槽结构的纵深比较大, 可以将其简单地视为一个法布里-珀罗(Fabry-Perot)谐振腔[图5(A)], 其N阶共振波长 λ_N 的计算如下:

$$\lambda_N = \frac{2n_d L}{N} \quad (5)$$

式中: n_d 为MAPbI₃材料的折射率实部; L (nm)为腔长, 也就是结构脊的宽度。对于MAPbI₃单晶片表面周期性结构, n_d 在1.8~2.0之间, L 近似为550 nm, 据此可以计算出其一阶的共振峰波长在2.0 μm 左右, 其二阶共振峰波长在1.0 μm 左右, 其三级共振峰波长在0.7 μm 左右。

由图2(D)可见, 反射谱凹陷的波长位置大约为二阶共振峰, 一阶共振峰超出了设备的测试范围, 而三阶共振峰已进入MAPbI₃单光子吸收范围, 不适用于谐振腔的共振吸收。对于处于二阶共振峰范围内的1064 nm信号光, 当它入射到周期性结构的表面时, 会被散射进入到图5(A)的谐振腔中, 并通过共振反复穿透结构脊中的MAPbI₃晶格, 从而显著增强MAPbI₃晶体对1064 nm信号光的吸收程度。因此, 与原始的MAPbI₃单晶片的单次穿透相比, 其产生的光激载流子浓度大幅提高, 导致光电流强度显著增强。

3 结 论

借助空间限域的溶液结晶法在金属基底上制备出了MAPbI₃单晶片, 其横向尺寸可达毫米级, 纵向尺寸为微米级。运用FIB技术对单晶片表面实施周期性结构加工, 并基于原始和表面加工的MAPbI₃单晶片为有源层制备了纵向结构的光探测器。相较而言, 基于表面周期性结构的光探测器在双光子近红外光的响应能力相较于单晶片基光探测器有近两个数量级的显著提升, 这主要源于表面周期性结构的共振吸收增强。此外, 鉴于加工后纵向尺寸的减小导致了电阻的减小且也缩短了光激载流子到达上下电极所需迁移的距离, 故而使其对单光子光谱的响应能力也稍有提高。本文所提出的结构证实了利用表面周期性结构提高钙钛矿单晶片近红外光探测器性能的有效性, 相信在未来的改进方法中, 这种提升效果能够进一步增强。

参 考 文 献

- [1] Shi D., Adinolfi V., Comin R., Yuan M., Alarousu E., Buin A., Chen Y., Hoogland S., Rothenberger A., Katsiev K., Losovsky Y., Zhang X., Dowben P. A., Mohammed O. F., Sargent E. H., Bakr O. M., *Science*, **2015**, 347(6221), 519—522
- [2] Dong Q., Fang Y., Shao Y., Mulligan P., Qiu J., Cao L., Huang J., *Science*, **2015**, 347(6225), 967—970
- [3] Grancini G., Nazeeruddin M. K., *Nat. Rev. Mater.*, **2018**, 4(1), 4—22
- [4] Wu B., Nguyen H. T., Ku Z., Han G., Giovanni D., Mathews N., Fan H. J., Sum T. C., *Adv. Energy Mater.*, **2016**, 6(14), 1600551
- [5] Walters G., Sutherland B. R., Hoogland S., Shi D., Comin R., Sellan D. P., Bakr O. M., Sargent Edward. H., *ACS Nano*, **2015**, 9(9),

9340—9346

- [6] Song Y., Bi W., Wang A., Liu X., Kang Y., Dong Q., *Nat. Commun.*, **2020**, *11*(1), 274
- [7] Chen W., Huang Z., Yao H., Liu Y., Zhang Y., Li Z., Zhou H., Xiao P., Chen T., Sun H., Huang J., Xiao Z., *Nat. Photon.*, **2023**, *17*(5), 401—407
- [8] Jing H., Peng R., Ma R. M., He J., Zhou Y., Yang Z., Li C. Y., Liu Y., Guo X., Zhu Y., Wang D., Su J., Sun C., Bao W., Wang M., *Nano Lett.*, **2020**, *20*(10), 7144—7151
- [9] Chen B., Li T., Dong Q., Mosconi E., Song J., Chen Z., Deng Y., Liu Y., Ducharme S., Gruverman A., Angelis F. D., Huang J., *Nat. Mater.*, **2018**, *17*(11), 1020—1026
- [10] Wang X. D., Huang Y. H., Liao J. F., Wei Z. F., Li W. G., Xu Y. F., Chen H. Y., Kuang D. B., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*(1), 1202
- [11] Shrestha S., Fischer R., Matt G. J., Feldner P., Michel T., Osvet A., Levchuk I., Merle B., Golkar S., Chen H., Tedde S. F., Schmidt O., Hock R., Rühlig M., Göken M., Heiss W., Anton G., Brabec C. J., *Nat. Photon.*, **2017**, *11*(7), 436—440
- [12] Liu Y., Zhang Y., Yang Z., Yang D., Ren X., Pang L., Liu S.(Frank), *Adv. Mater.*, **2016**, *28*(41), 9204—9209
- [13] Li Y., Ding L., *Sci. Bull.*, **2021**, *66*, 214—218
- [14] Deng W., Huang L., Xu X., Zhang X., Jin X., Lee S. T., Jie J., *Nano Lett.*, **2017**, *17*, 2482—2489
- [15] Zhang Z. H., Yan S. S., Chen Y. L., Lian Z. D., Fu A., Kong Y. C., Li L., Su S. C., Ng K. W., Wei Z. P., Liu H. C., Wang S. P., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2024**, *16*(8), 10398—10406
- [16] Saliba M., Wood S. M., Patel J. B., Nayak P. K., Huang J., Alexander-Webber J. A., Wenger B., Stranks S. D., Hörantner M. T., Wang J. T., Nicholas R. J., Herz L. M., Johnston M. B., Morris S. M., Snaith H. J., Riede M. K., *Adv. Mater.*, **2015**, *28*(5), 923—929
- [17] Fan Y., Tonkaev P., Wang Y., Song Q., Han J., Makarov S. V., Kivshar Y., Xiao S., *Nano Lett.*, **2021**, *21*, 7191—7197
- [18] Ma L., Yan Z., Zhou X., Pi Y., Du Y., Huang J., Wang K., Wu K., Zhuang C., Han X., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 2023
- [19] Chen Z., Dong Q., Liu Y., Bao C., Fang Y., Lin Y., Tang S., Wang Q., Xiao X., Bai Y., Deng Y., Huang J., *Nat. Commun.*, **2017**, *8*(1), 1890
- [20] Fang Y., Dong Q., Shao Y., Yuan Y., Huang J., *Nat. Photon.*, **2015**, *9*, 679—686
- [21] Zhang Z. Y., Wang G. P., *Adv. Optical Mater.*, **2022**, *11*, 2201723
- [22] Chen Y., Zhang Z. Y., Wang G. P., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, *5*, 6124—6132
- [23] Zhang Z. Y., Wang H. Y., Zhang Y. X., Hao Y. W., Sun C., Zhang Y., Gao B. R., Chen Q. D., Sun H. B., *Sci. Rep.*, **2016**, *6*(1), 27286
- [24] Zhang Z. Y., Chen X., Wang H. Y., Xu M., Gao B. R., Chen Q. D., Sun H. B., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*(44), 30084—30089

(Ed.: Y, K, S)