

# Study on the Improvement of the Optical Response Time of ZnO Based Ultraviolet Detector with Inorganic Perovskite Quantum Dots

Youcheng Xiao<sup>1</sup>, Liang Guo<sup>2</sup>, Lu Zhou<sup>2</sup>, Huan Wang<sup>2</sup>, Chunlei Zhao<sup>2</sup>, Xiaohong Gao<sup>2</sup>, Xuefeng Chu<sup>2</sup>, Xiaotian Yang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Electrical Engineering and Computer, Jilin Jianzhu University, Changchun Jilin

<sup>2</sup>Jilin Province Comprehensive Building Electrical Energy Saving Key Laboratory, Jilin Jianzhu University, Changchun Jilin

Email: \*15584274418@163.com

Received: Oct. 9<sup>th</sup>, 2019; accepted: Oct. 22<sup>nd</sup>, 2019; published: Oct. 29<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

In recent years, semiconductor quantum dots have received great attention due to their high luminous efficiency, adjustable emission wavelength of quantum dot size, unique optical characteristics, and separation of triangular functional states and optical oscillators with high density and temperature insensitivity. In this paper, the response time is improved by using the inorganic perovskite quantum dots (CsPbBr<sub>3</sub>) to modify the ZnO based UV detectors. The results show that the response recovery time of the modified UV detector is 2 s in reverse and 10 s in positive under 400 nm visible light irradiation, and the recovery time is improved obviously.

## Keywords

Inorganic Perovskite Quantum Dots (CsPbBr<sub>3</sub>), ZnO Film, Ultraviolet Detector

# 无机钙钛矿量子点改善ZnO基紫外探测器光响应时间的研究

肖友成<sup>1</sup>, 郭亮<sup>2</sup>, 周路<sup>2</sup>, 王欢<sup>2</sup>, 赵春雷<sup>2</sup>, 高晓红<sup>2</sup>, 初学峰<sup>2</sup>, 杨小天<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>吉林建筑大学, 电气与计算机学院, 吉林 长春

<sup>2</sup>吉林建筑大学, 吉林省建筑电气综合节能重点实验室, 吉林 长春

Email: \*15584274418@163.com

收稿日期: 2019年10月9日; 录用日期: 2019年10月22日; 发布日期: 2019年10月29日

\*通讯作者。

## 摘要

近年来半导体量子点以其发光效率高、量子点尺寸具有可调的发射波长、特有的光学特性以及分离三角功能状态和光学振子密度大、温度不敏感的光学增益受到人们的极大关注。本文利用无机钙钛矿量子点(CsPbBr<sub>3</sub>)修饰ZnO基紫外探测器来改善响应时间。结果表明,修饰后的紫外探测器,在400 nm可见光照射下,器件的响应恢复时间反偏为2 s,正偏时间为10 s,恢复时间明显改善。

## 关键词

无机钙钛矿量子点(CsPbBr<sub>3</sub>), ZnO薄膜, 紫外探测器

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

半导体量子点以其优异的光性能[1] [2] [3], 如量子点尺寸决定发射波长, 发光谱线窄和发光效率, 使得量子点在下一代照明和显示以及光通信技术和太阳电池、发光二极管、光探测器及激光上都有广泛应用。

近年来卤化物钙钛矿材料被认为是潜能巨大的半导体材料[4], 其优异的性能不仅在太阳能电池而且在LED和激光都有所应用。然而有机钙钛矿因为从合成角度而言, 金属有机卤化物钙钛矿量子点合成方法相对简单, 但在得到量子点的同时, 会伴有微米级尺寸钙钛矿的产生, 最终量子点的纯度难以保证。此外, 有机钙钛矿量子点溶液的稳定性较差[5], 无机卤化物钙钛矿量子点合成温度较高, 稳定性较强, 量子点可以溶解在甲苯或己烷中, 应用潜力更广。虽然材料CsPbX<sub>3</sub>在50年前有过报道[6], 直到最近才有研究组将其合成为量子点, L. Protesescu等人[7]于2015年1月发表了合成CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl、Br、I)量子点的文章, 他们详细阐述了钙钛矿量子点制备过程。ZnO光电导探测器一般采用金属-半导体-金属(MSM)结构, 欧姆接触电极做成叉指状。

MSM结构具有结构简单、量子效率高、内部增益高等优点, 与平面场效应晶体管技术兼容, 可应用在集成互连和高速取样方面, 宽带大, 可低压工作。ZnO材料的光反应包括快速和慢速两个过程, 即电子空穴对的产生过程和氧吸收-解吸过程, 后者在实际中往往起到主导作用, 这使器件下降时间比较长, 甚至可以达到秒(s)的量级。本文用无机钙钛矿量子点修饰ZnO表面, 依靠量子点层与ZnO层之间所形成的半导体异质结, 来提高光生载流子的分离速度, 抑制ZnO的持续光电导效应, 从而提高探测器的响应时间[8] [9]。

## 2. 实验方案

实验采用射频磁控溅射设备, 在ITO薄膜上溅射一层ZnO薄膜。在溅射ZnO薄膜之前分别用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗5 min, 然后用干燥N<sub>2</sub>气吹干。ZnO靶材纯度为99.99%, 生长真空为2.0 × 10<sup>-6</sup> mT。以纯度为99.99%的Ar和O<sub>2</sub> (Ar:O<sub>2</sub> = 95:5)作为溅射反应气体。溅射功率为100 W, 生长时间为1 h。在所生长的薄膜上旋涂已经合成的无机钙钛矿量子点溶液放在真空环境中干燥, 量子点溶液的合成借鉴

别人的合成方法[10] [11] [12]。利用电子束蒸发设备，在真空度为  $2.5 \times 10^{-5}$  mT 的条件下蒸镀厚度为 150nm 的金属 Al 电极。样品的尺寸为  $1.5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ，匀胶仪转速为 3500 rpm，旋涂时间为 40 s。

对旋涂在 ZnO 薄膜上的无机钙钛矿量子点进行如下测试，样品的形貌是用电场发射扫描电子显微镜 (SEM, 日立 S-4800 型) 测试。探测器的 I-V 曲线以及探测器的正偏和反偏响应由安捷伦 B1500A 和 B2912A 半导体设备分析测试，可见光照射用波长为 400 nm，功率密度为  $2 \text{ mW/cm}^2$  的发光二极管照射。

### 3. 结果及分析

图 1 为 ZnO 表面和旋涂的量子点的扫描电子显微镜照片，溅射 ZnO 表面已经标出，而黄色圆圈内表示量子点区域图形，在实验中，量子点覆盖整个器件表面。从图中可以看出 ZnO 表面均匀的方格结构，说明钙钛矿量子点在 ZnO 表面均匀紧密的分布。量子点的尺寸在 10 nm 左右。氧化锌表面溅射不致密，导致陷阱和缺陷，对探测器的响应将生不良影响。

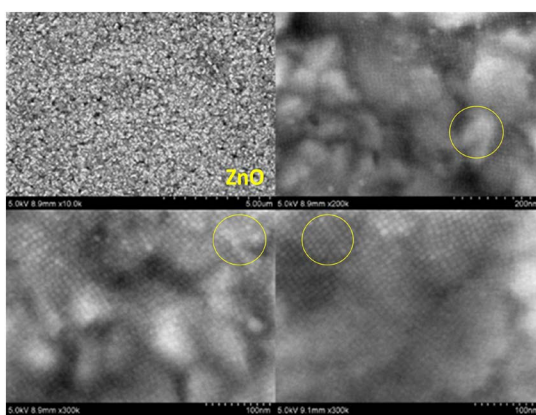


Figure 1. Sample surface of electronic scanning electron microscope

图 1. 电子扫描电镜的样品表面图

由图 2 可以看出，该器件在外加偏压下的响应曲线是线性的，这通常被认为电极是欧姆接触，对于欧姆接触的 ZnO 紫外探测器，其响应恢复时间常数约为几秒至几十秒甚至更长。通过旋涂在 ZnO 表面的量子点，来提高响应时间。

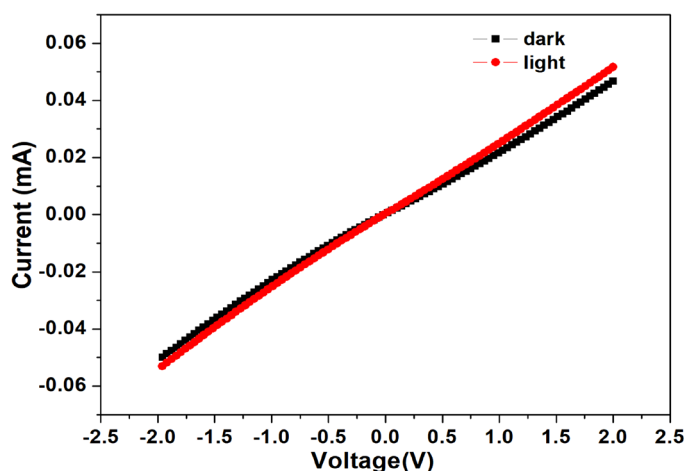


Figure 2. Photocurrent and dark current of the detector

图 2. 探测器的光电流和暗电流

图 3 可以看出器件在光照 400 nm，时间周期为 10 s，在 -2V 的反向偏压下，器件的响应和恢复时间约为 2 s，器件在反偏电压下的电流约为  $-3.3 \times 10^{-2}$  A。

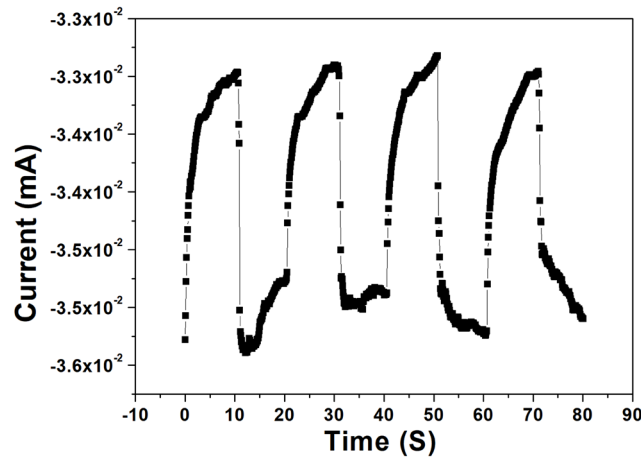


Figure 3. Under 400 nm illumination, and 10 s illumination period, the response of the device in reverse bias and recovery time  
图 3. 400 nm 光照下，光照周期为 10 s，器件在反偏压的响应和恢复时间

图 4 为器件正偏时的响应程度与恢复时间拟合曲线，在 2 正偏压下，器件的电流约为  $5.1 \times 10^{-2}$  A。但是可以看出正偏的相应恢复时间相对较慢。

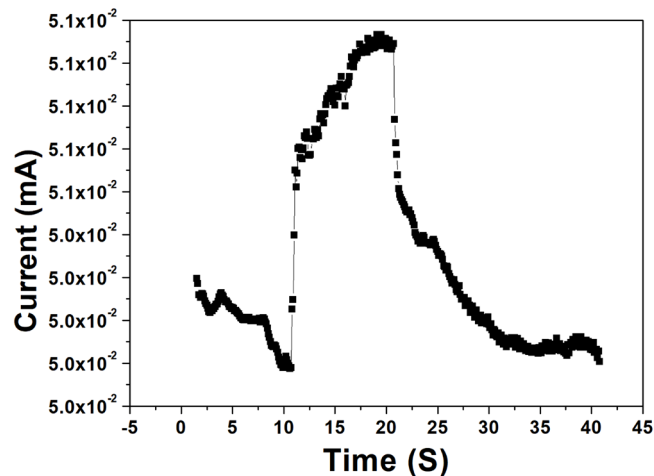
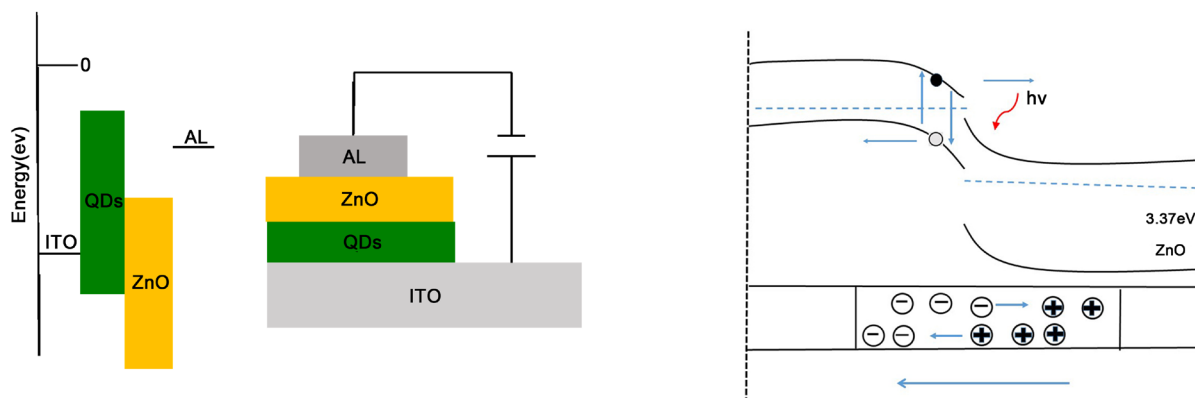


Figure 4. Device forward bias response curve  
图 4. 器件正偏响应曲线

从图 5 中看出，光照停止后，反偏的时间恢复为 2 s，正偏的时间恢复为 10 s。器件在正偏电压下，恢复慢的主要原因是由于量子点被激发传输载流子经过 ZnO 层，由于 ZnO 的持续光电导效应，光在 ZnO 材料中产生的光生载流子还未来得及在电极上收集就被晶体内部俘获。而且由于 ZnO 生长过程中，表面致密性差，导致陷阱增多，陷阱俘获载流子，从而影响光生载流子的传输，导致响应的恢复慢，使得恢复速度下降。当器件在反向偏压下时，由于量子点层与 ZnO 之间形成了半导体异质结，在界面处有空间电荷区的存在，当光照射在器件上时，空间电荷区的光生载流子会在电场的快速分离。这样的空间电荷区在器件反偏时尤为明显。因此在反偏压下时，更强的电场会有着更快的载流子分离传输速度，因此反偏下的器件会有着更快的响应与恢复速度。



**Figure 5.** Device structure and band diagram

**图 5.** 器件结构和能带图

#### 4. 结论

本文通过在磁控溅射制备的 ZnO 薄膜上旋涂无机钙钛矿量子点层,来减少 ZnO 基紫外探测器光响应时间。实验表明,在 400 nm 的可见光照射下,施加反向偏压的探测器响应回复速度比正向偏压下的响应回复速度快,器件性能得到改善。

#### 基金项目

The Developing Project of Science and Technology of Jilin Province (20160204069GX, 20160520117JH, 20170520169JH), the Project of Education Department of Jilin Province (JJKH20170241KJ)。

#### 参考文献

- [1] Dou, L.T., Yang, Y., You, J.B., *et al.* (2014) Solution-Processed Hybrid Perovskite Photodetectors with High Detectivity. *Nature Communications*, **5**, Article No. 5404. <https://doi.org/10.1038/ncomms6404>
- [2] Song, J.Z., Li, J.H., Li, X.M., *et al.* (2015) ChemInform Abstract: Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX<sub>3</sub>). *Advanced Materials*, **10**, 1002. <https://doi.org/10.1002/chin.201604004>
- [3] Wang, Y., Li, X.M., Song, J.Z., *et al.* (2015) All-Inorganic Colloidal Perovskite Quantum Dots: A New Class of Lasing Materials with Favorable Characteristics. *Advanced Materials*, **10**, 1002.
- [4] Lee, Y., Kwon, J., Hwang, E., *et al.* (2015) High-Performance Perovskite-Graphene Hybrid Photodetector. *Advanced Materials*, **27**, 41-46. <https://doi.org/10.1002/adma.201402271>
- [5] Zhang, F., Zhong, H.Z., Chen, C., *et al.* (2015) Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb X<sub>3</sub> (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology. *ACS Nano*, **9**, 4533-4542. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01154>
- [6] Moller, C.K. (1958) Crystal Structure and Photoconductivity of Cesium Plumbohalides. *Nature*, **182**, 1436-1436. <https://doi.org/10.1038/1821436a0>
- [7] Tan, Z.K., Moghaddam, R.S., Lai, M.L., Docampo, P., Higler, R., Deschler, F., Price, M., Sadhanala, A., Pazos, L.M., Credgington, D., Hanusch, F., Bein, T., Snaith, H.J. and Friend, R.H. (2014) Bright Light-Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite. *Nature Nanotechnology*, **9**, 687-692. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.149>
- [8] Özgür, Ü., Alivov, Y.I., Liu, C., *et al.* (2005) A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *Journal of Applied Physics*, **98**, Article No. 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- [9] 刘健, 李晓慧, 离子束溅射 ZnO 薄膜的晶体结构及光学、电学性质研究[J]. 真空科学与技术学报, 2004, 24(6): 430-433.
- [10] Im, J.H., Jang, I.H., Pellet, N., Grätzel, M. and Park, N.G. (2014) Growth of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Cuboids with Controlled Size for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Nature Nanotechnology*, **9**, 927-932. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.181>

- [11] Xing, G., Mathews, N., Lim, S.S., Yantara, N., Liu, X., Sabba, D., Grätzel, M., Mhaisalkar, S. and Sum, T.C. (2014) Low-Temperature Solution-Processed Wavelength-Tunable Perovskites for Lasing. *Nature Materials*, **13**, 476-480. <https://doi.org/10.1038/nmat3911>
- [12] Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnar Chuk, M.I., *et al.* (2015) Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters*, **15**, 3692-3696. <https://doi.org/10.1021/nl5048779>