

Cu掺杂NiO空穴层修饰高性能全无机无铅钙钛矿紫外探测器

方漫祺, 胡 辉, 胡际达, 高 云*

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年3月15日; 录用日期: 2026年4月7日; 发布日期: 2026年4月21日

摘 要

全无机无铅钙钛矿光电探测器因其优异的物理化学特性而备受关注, 其中载流子传输层对器件光电探测性能具有决定性影响。本工作采用旋涂法在ITO衬底上常温制备了不同Cu掺杂浓度(0, 3, 4, 5 at %)的NiO纳米薄膜, 并以此作为空穴传输层, 结合Cs₂AgBiBr₆吸光层与Cs₂AgInCl₆电子传输层, 构建了全无机无铅钙钛矿光电探测器件。系统研究了Cu掺杂对NiO空穴传输层微结构及相应器件性能的调控作用。结果表明, 适量Cu掺杂有助于形成致密均匀的NiO薄膜; 基于4% Cu掺杂NiO薄膜的器件展现出最优性能, 其暗电流显著降低, 在弱光条件下(入射光功率密度为2.745 mW/cm²)光响应度达149 mA/W, 比探测率高达 5.6×10^{11} Jones, 较纯NiO器件提升约两个数量级, 表现出优异的弱光探测能力。

关键词

NiO, Cu掺杂, Cs₂AgBiBr₆, Cs₂AgInCl₆, 光电探测器

High-Performance Inorganic Lead-Free Perovskite Ultraviolet Detector with Cu-Doped NiO Hole Transport Layer Modification

Manqi Fang, Hui Hu, Jida Hu, Yun Gao*

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

Received: March 15, 2026; accepted: April 7, 2026; published: April 21, 2026

*通讯作者。

文章引用: 方漫祺, 胡辉, 胡际达, 高云. Cu掺杂NiO空穴层修饰高性能全无机无铅钙钛矿紫外探测器[J]. 材料科学, 2026, 16(4): 167-179. DOI: 10.12677/ms.2026.164083

Abstract

All-inorganic lead-free perovskite photodetectors have attracted considerable attention due to their excellent physicochemical properties, among which the carrier transport layer plays a decisive role in device performance. In this work, NiO nanofilms with various Cu doping concentrations (0, 3, 4, and 5 at %) were prepared on ITO substrates at room temperature via spin-coating, and employed as hole transport layers in conjunction with Cs₂AgBiBr₆ light-absorbing layers and Cs₂AgInCl₆ electron transport layers to construct all-inorganic lead-free perovskite photodetectors. The modulation effects of Cu doping on the microstructure of NiO and the corresponding device performance were systematically investigated. The results demonstrate that appropriate Cu doping facilitates the formation of compact and uniform NiO films. The device based on 4% Cu-doped NiO film exhibits optimal performance with significantly suppressed dark current. Under weak illumination (incident optical power density of 2.745 mW/cm²), the responsivity reaches 149 mA/W and the specific detectivity is as high as 5.6 × 10¹¹ Jones, representing approximately two order of magnitude improvement compared to the pristine NiO device, indicating superior weak-light detection capability.

Keywords

NiO, Cu Doping, Cs₂AgBiBr₆, Cs₂AgInCl₆, Photodetector

Copyright © 2026 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

光电探测器作为光信号转换为电信号的核心光电子器件，在成像、通信、环境监测等领域发挥着至关重要的作用[1]。随着物联网与人工智能技术的快速发展，市场对兼具高性能、低成本及可溶液加工特性的新型探测器需求日益迫切。传统无机半导体探测器虽性能成熟，但其复杂的制备工艺、高昂的成本及刚性衬底的限制，很难适应柔性电子与大面积集成的发展趋势。因此，开发新型光电材料与器件架构成为研究热点[2]-[4]。在这一背景下，铅卤钙钛矿材料因其卓越的光电性能和简易的加工方式脱颖而出，但其铅毒性与环境不稳定性严重阻碍了商业化应用。为了解决这一根本问题，无铅双钙钛矿材料应运而生。其中，Cs₂AgBiBr₆ [5] [6]通过独特的离子替代法(以 Ag⁺和 Bi³⁺取代 2 个 Pb²⁺)，在彻底摒弃有毒铅元素的同时，保持了钙钛矿的结构稳定性，并展现出合适的光学带隙、较高的吸收系数及良好的环境稳定性，成为环境友好型光电器件的理想候选材料。在器件工程层面，倒置(p-i-n)结构[7] [8]钙钛矿光电探测器因其制备温度低、迟滞效应小、以及与柔性衬底和工业化生产工艺兼容性好等优势而备受关注，该结构性能的优劣高度依赖于底层空穴传输层(HTL)的效率与稳定性。

在众多 HTL 材料中，无机 p 型半导体氧化镍(NiO) [9] [10]以其优异的化学稳定性、高的空穴迁移率、良好的光学透明性以及可低温溶液加工等特性，成为倒置结构中的关键材料。氧化镍(NiO)是一种 p 型半导体，禁带宽度从 3.5 eV 到 4.0 eV，被认为是最有希望用于光电探测器的 HTL 材料之一，可以通过多种工艺制备，高空穴迁移率和浓度，具有大激子结合能，保证了光电器件的稳定性，并且在可见光的光谱中具有低吸收带。制备 NiO 薄膜的方法有电沉积、旋涂法和溶胶-凝胶、化学浴沉积(CBD)和喷雾热解

法。其中, Sol-Gel 旋涂[10]技术因其具有工艺温度低、可利用高纯度起始前驱体、成本低、工艺简单等特点,厚度、颗粒大小可以通过改变旋涂的参数、旋涂时间来控制,可用于低温薄膜制备。纯 NiO 薄膜因其较宽的带隙而光吸收范围受限,同时其固有功函数与钙钛矿活性层(如 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$)的能级匹配度欠佳,这导致界面处形成的内建电场强度不足,难以有效驱动光生载流子的分离与传输,最终表现为器件在零偏压下的自驱动光响应性能较弱,且暗电流抑制能力不理想。金属离子掺杂是提升半导体薄膜光电性能,尤其是导电特性的有效策略,其优化效果主要取决于掺杂剂的种类与浓度[11]-[13]。在 NiO 体系中引入金属添加剂,可显著改善薄膜的结晶质量、表面形貌及导电性能。为调控 NiO 的电学特性与光学带隙,近年来研究者广泛探索了多种单价及二价金属离子的掺杂效应,包括 Cu、Li、Zn、Mg、Cd 和 Mo 等[14]-[20]。其中,铜(Cu)掺杂因其独特的优势而备受关注[21]-[24]: Cu^{2+} 的离子半径与 Ni^{2+} 高度接近[25][26],可实现晶格中的同质替代而不引起明显晶格畸变;同时, Cu 掺杂可在 NiO 带隙中引入丰富的杂质能级,从而有效调控其光学与电学性质。

本工作采用旋涂法在 ITO 衬底上制备了不同 Cu 掺杂浓度的 NiO 空穴传输层,并以 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 为光敏活性层,以 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 为电子传输层,构建倒置结构光电探测器,系统研究了 Cu 掺杂对 NiO 薄膜电学特性、能级排列及表面形貌的调控机制。结果表明,适量 Cu 掺杂可有效优化器件的综合光电探测性能。该研究为开发高效、稳定、环境友好的新型光电探测器提供了创新的材料体系设计与界面工程策略,也为推动无铅钙钛矿光电子技术的实用化进程奠定了实验与理论基础。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

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	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
去离子水	H_2O	超纯	艾科普超纯水系统自制
丙酮	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
乙酸镍	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	99.99%	上海阿拉丁试剂有限公司
氯化铜	CuCl_2	99.99%	上海阿拉丁试剂有限公司
乙二醇甲醚	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	98%	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	48 wt%	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
ITO 玻璃	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	2 cm × 2 cm (100)	晶芯电子科技有限公司

2.2. 光电探测器的制备

以纯度 99% 的乙酸镍($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)和纯度 99% 的二水合氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为前驱体, 采用旋涂法制备 NiO 及 Cu 掺杂 NiO 薄膜。薄膜制备在常温常压环境下进行。器件的具体制备流程如下:

1) 将 ITO 导电玻璃(有效面积 400 mm^2)依次经乙醇、去离子水、玻璃清洗剂、去离子水、丙酮、乙醇超声清洗各 5~20 min, 氮气吹干后置于紫外臭氧清洗机中处理 15~20 min, 以去除表面有机污染物及颗粒杂质, 随后于洁净空气中干燥备用。

2) 将 1.25 g 乙酸镍与适量二水氯化铜(0.036 g, 0.048 g, 0.059 g)溶解于 10 mL 乙二醇甲醚与 1 mL 二乙醇胺的混合溶剂中, 配制金属离子浓度为 0.1 M 的前驱体溶液。室温搅拌 4 h 后, 所得溶液根据 Cu 的原子掺杂比例 $x\%$ (3%, 4%, 5%)标记为 $\text{Cu}_x\text{-NiO}$ ($\text{Cu}_3\text{-NiO}$ 、 $\text{Cu}_4\text{-NiO}$ 和 $\text{Cu}_5\text{-NiO}$)。

3) 采用旋涂法制备薄膜, 旋涂参数为低倍速 1000 rps 旋涂 10 s 后高倍速 3000 rps 旋涂 30 s。每旋涂完一层, 在退火台上 200°C 退火 5 mins, 共旋涂 5 层。

4) 将旋涂完成薄膜, 放入在空气气氛条件下退火炉内升温至 360°C 退火 2 小时。

5) 采用真空蒸镀的方法沉积第二层 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (CABB)和第三层 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ (CAIC)钙钛矿层。

6) 采用真空蒸镀金电极, 形成完整光电探测器件, 具体制备流程及器件结构示意图如图 1 所示。

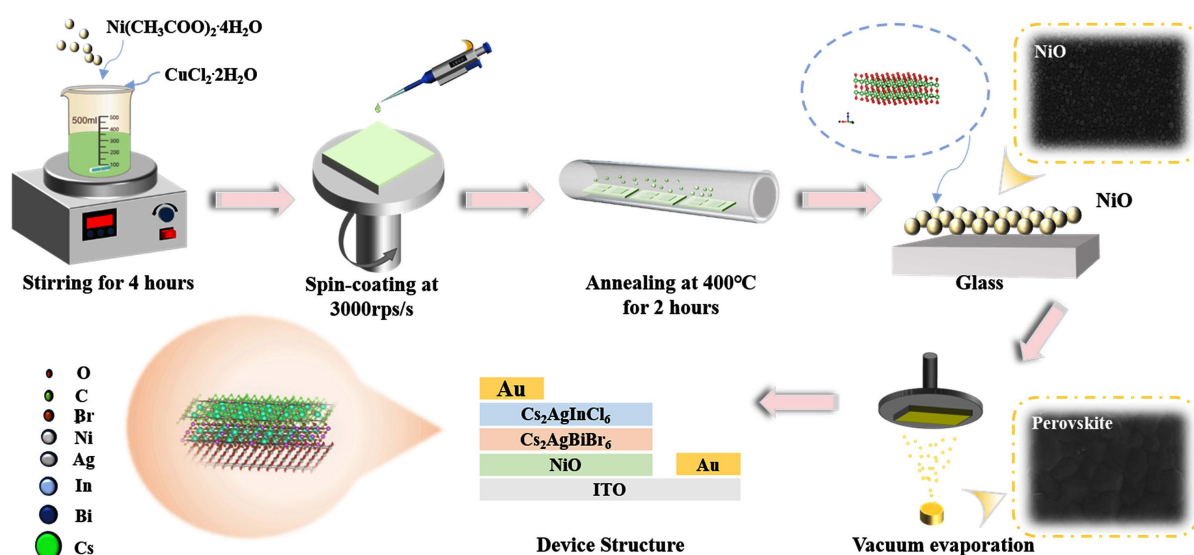


Figure 1. The manufacturing process of ITO/ $\text{Cu}_x\text{-NiO}$ / $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (CABB)/ $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ (CAIC)/Au device

图 1. ITO/ $\text{Cu}_x\text{-NiO}$ / $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (CABB)/ $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ (CAIC)/Au 器件制作全流程

2.3. 薄膜与器件的性能表征

Table 2. Model and manufacturer of the testing instrument

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

续表

X 射线光电子能谱(XPS)	AXIS SUPRA+	岛津
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

采用多种表征手段对薄膜的微结构、光学性质及光电探测性能进行系统表征。利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察表面形貌; X 射线衍射仪 (XRD) 分析晶体结构; 紫外 - 可见分光光度计 (UV-Vis) 测定纯 NiO 与 Cu 掺杂 NiO 薄膜在 200~800 nm 范围内的光学吸收特性, 并通过 Tauc 作图法结合线性外推确定光学带隙; 采用稳态/瞬态荧光光谱仪 (PL) 表征光致发光特性; 在光电响应测试过程中, 用光功率计校准不同激发光强下的光源功率, 用 Keithley 4200 半导体参数分析仪进行光电流测试, 具体测试仪器型号及生产厂家见表 2。

3. 实验结果和讨论

3.1. 物相结构与微观形貌分析

通过旋涂法制备的 NiO 薄膜以及铜掺杂的 NiO 薄膜作为后续空穴传输层材料。图 2(a) 为旋涂法制备的 NiO 及 $\text{Cu}_x\text{-NiO}$ 薄膜退火前后的照片。退火前均呈透明薄膜, 退火后纯 NiO 的薄膜呈半透明色, Cu-Ni 薄膜为橙色。图 2(b) 为纯 NiO 与 $\text{Cu}_x\text{-NiO}$ 薄膜的 X 射线衍射图谱。为了确定合成薄膜的晶体结构, 将其进行 XRD 测试, 并将图谱与 NiO 的标准卡进行对比。如图 2(b) 所示, 所有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 Cu 掺杂并没有改变样品的晶体结构。对于位于 37.34° 的 (1 1 1) 晶面和位于 43.37° 的 (2 0 0) 晶面的衍射峰进行局部放大, 可以看出, 随着掺杂元素 Cu 的化学计量比的增加, 衍射峰向大角度方向进行偏移。由于 Cu^{2+} 的半径为 0.73 \AA 略大于 Ni^{2+} 的离子半径 0.69 \AA , 替代 Ni 位后引起晶格收缩, 晶面间距减小, 晶格常数减小引起衍射峰向高角度偏移。

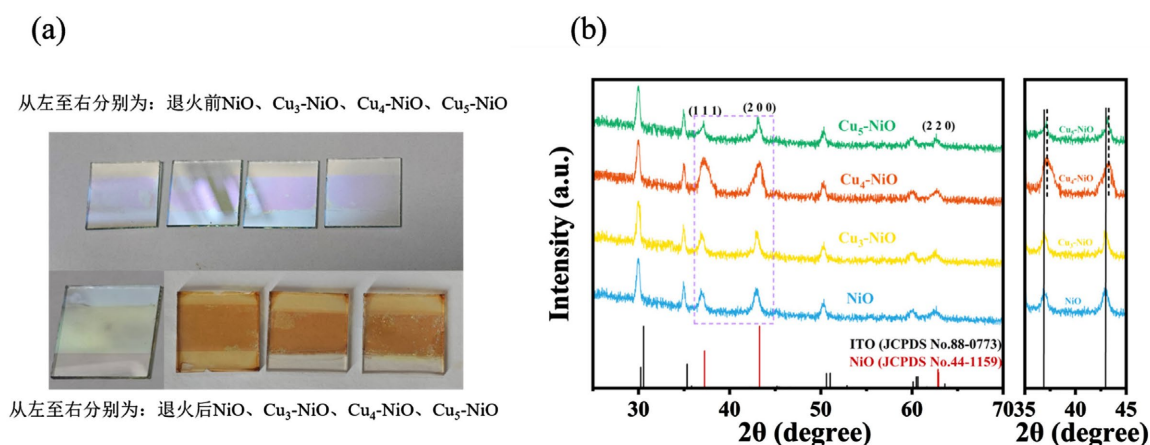


Figure 2. (a) Photos of NiO and $\text{Cu}_x\text{-NiO}$ films before and after annealing (b) X-ray diffraction patterns of pure NiO and $\text{Cu}_x\text{-NiO}$

图 2. (a) NiO 及 $\text{Cu}_x\text{-NiO}$ 薄膜退火前后的照片 (b) 纯 NiO 与 $\text{Cu}_x\text{-NiO}$ 薄膜的 X 射线衍射图谱

图 3 为纯 NiO 与 $\text{Cu}_x\text{-NiO}$ 薄膜退火后的表面 SEM 形貌。纯 NiO 薄膜呈现纳米颗粒状结构, 平均晶

粒尺寸约为 52.5 nm，但粒径分布较宽，均匀性较差。当 Cu 掺杂量为 3% 时，平均晶粒尺寸急剧减小至 7.5 nm，过小的晶粒易在成膜过程中形成针孔缺陷，同时降低空穴迁移率，不利于器件性能及稳定性的提升。Cu 掺杂量增至 4% 时，薄膜呈现最优形貌：晶粒尺寸适中、分布集中且排列致密，形成无针孔的连续膜层。该形貌既有效细化了晶粒，又促进了晶界融合，能够有效阻隔钙钛矿层与电极层的直接接触。当 Cu 掺杂量进一步增加至 5% 时，晶粒出现异常长大现象，平均粒径增大至 72 nm，导致膜层连续性破坏并形成宏观孔洞，致密性显著下降。综上所述，4% Cu 掺杂可获得粒径均匀、致密性最优的 NiO 薄膜。

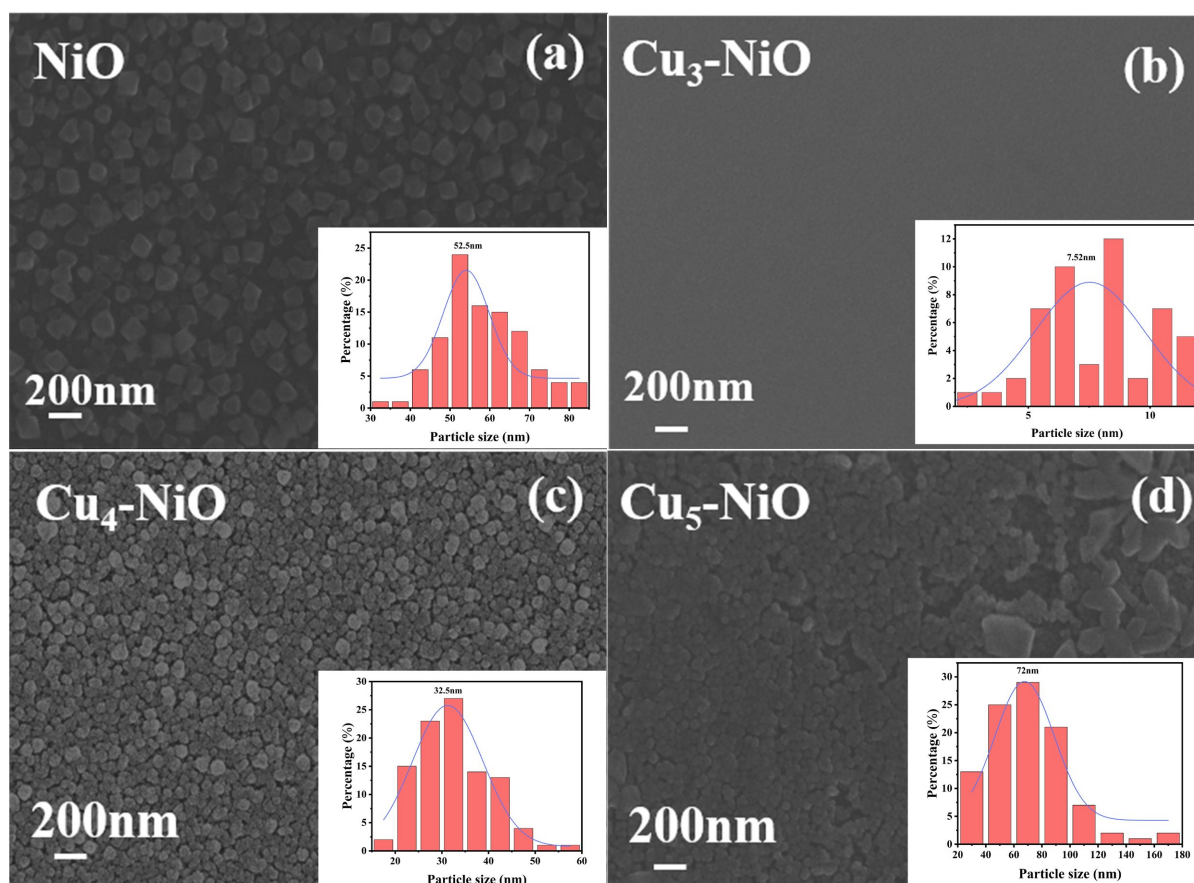


Figure 3. SEM image and grain size distribution of $\text{Cu}_x\text{-NiO}$: (a) NiO; (b) $\text{Cu}_3\text{-NiO}$; (c) $\text{Cu}_4\text{-NiO}$; (d) $\text{Cu}_5\text{-NiO}$

图 3. $\text{Cu}_x\text{-NiO}$ 薄膜 SEM 及粒径分布图: (a) NiO; (b) $\text{Cu}_3\text{-NiO}$; (c) $\text{Cu}_4\text{-NiO}$; (d) $\text{Cu}_5\text{-NiO}$

图 4 为 $\text{Cu}_4\text{-NiO}$ 样品的元素 EDS 扫描分布图。Ni、O、Cu 三种元素均匀分布。表 3 为相应能谱的元素定量分析，原子比 Ni:O:Cu 为 24:25:1，说明所制备的 NiO 薄膜满足化学计量比，且 Cu 的百分含量为 4.9%，接近理论实验设计值。

Table 3. EDS quantitative elemental analysis of $\text{Cu}_4\text{-NiO}$

表 3. $\text{Cu}_4\text{-NiO}$ 样品的 EDS 元素定量分析

元素	原子百分比	偏差(%)
Ni	45.1	0.8
O	50	0.48
Cu	4.9	2

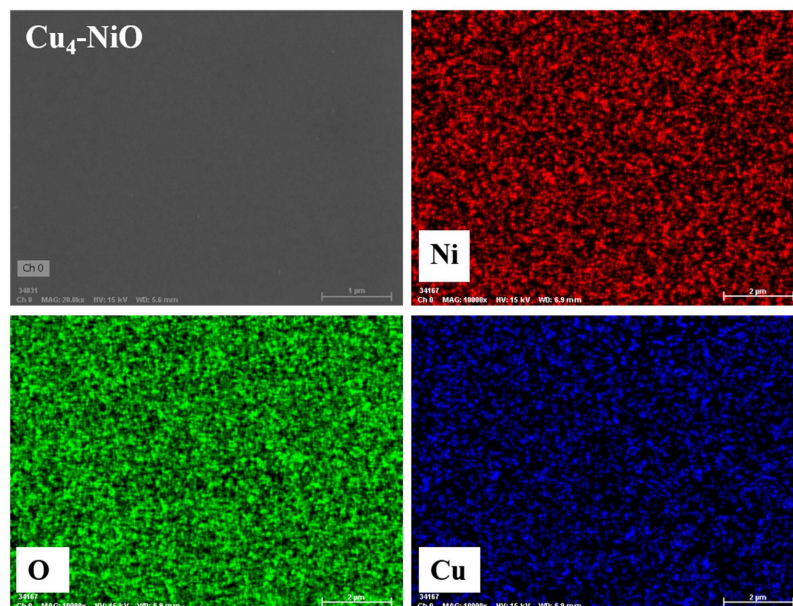


Figure 4. EDS mapping of Cu₄-NiO
图 4. Cu₄-NiO 样品的元素 EDS 扫描分布图

图 5 展示了 NiO 和 Cu₄-NiO 薄膜的 XPS 全谱及高分辨能谱，所有谱图均以 C 1s 峰(284.8 eV)为基准进行荷电校正。全谱中检测到 Ni 2p、O 1s 和 Cu 2p 特征峰，证实了 Cu 元素在薄膜中的成功掺入，如图 5(a)。图 5(b)和图 5(c)分别为掺杂前后的 O 1s 高分辨谱，经分峰拟合可得到三个特征峰，峰位分别位于 529.72 eV、531.22 eV 和 532.76 eV，依次对应晶格氧(O_L)、氧空位(O_V)和表面吸附羟基(O_{OH})。Cu 掺杂后氧空位含量显著增加约 20%。图 5(d)和图 5(e)为掺杂前后的 Ni 2p 高分辨谱。Ni 2p_{3/2} 可拟合为两个主峰，分别位于 854.10 eV 和 855.8 eV，对应 Ni²⁺和 Ni³⁺，其中 Ni³⁺的相对含量在掺杂后明显增加。图 5(f)为 Cu 2p 高分辨谱。Cu 2p_{3/2} 可分解为 932.36 eV 和 934.72 eV 两个峰，分别归属为 Cu⁺和 Cu²⁺，且 Cu²⁺ 占据主导地位。939.58 eV 和 943.14 eV 处的卫星峰进一步证实了 Cu²⁺ 的存在。此外，由于 Cu⁺ 的生成，体系通过同步形成氧空位和 Ni³⁺来维持电荷平衡，这有效解释了掺杂后氧空位和 Ni³⁺含量增加的现象。Ni³⁺可作为空穴的浅能级陷阱，有助于调控费米能级位置。Ni³⁺与氧空位形成的缺陷对可能发挥协同效应[27]：Ni³⁺作为空穴的暂存位点促进空穴传输，而氧空位作为电子的深能级陷阱抑制电子泄漏，二者共同作用降低了载流子复合概率。

3.2. 光学表征及性能分析

图 6(a)为不同 Cu 掺杂浓度薄膜的紫外 - 可见透射光谱，图 6(b)为采用 Tauc plot 法分析得到的光学带隙。根据 Kubelka-Munk 方程 Equation (1)，

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

通过绘制 $(\alpha h\nu)^2$ 光子能量 $(h\nu)$ 的关系曲线并线性外推，确定薄膜的光学带隙。其中， α 为吸光系数， h 为普朗克常数， ν 为光子频率， A 为常数， E_g 为光学带隙。光学透过率测试表明，随 Cu 掺杂浓度增加，薄膜透过率逐渐降低。纯 NiO 在紫外光波段平均透过率为 72%，Cu 掺杂导致透射急剧下降，600~800 nm 波段下降趋缓，这归因于 Cu²⁺的 d-d 电子跃迁及掺杂引入的缺陷能级(如氧空位、Cu 替位、Ni³⁺)产生的额外光吸收。带隙计算结果如图 6(c)所示。纯 NiO 带隙约为 3.63 eV；随 Cu 掺杂量增加，带隙逐渐窄化，Cu₄-NiO 样品具有最小带隙(3.33 eV)。当浓度增至 5%时，带隙增宽至 3.58 eV，这可能源于过量 Cu 掺杂超出固溶度极

限, 导致 CuO 第二相析出或 Cu 团簇形成, 引起带隙宽化。图 6(d)为沉积 CABB 层后的光吸收图谱。位于 450 nm 附近的强吸收峰对应于 CABB 的带边吸收, 与文献报道一致。说明 CABB 有效沉积。

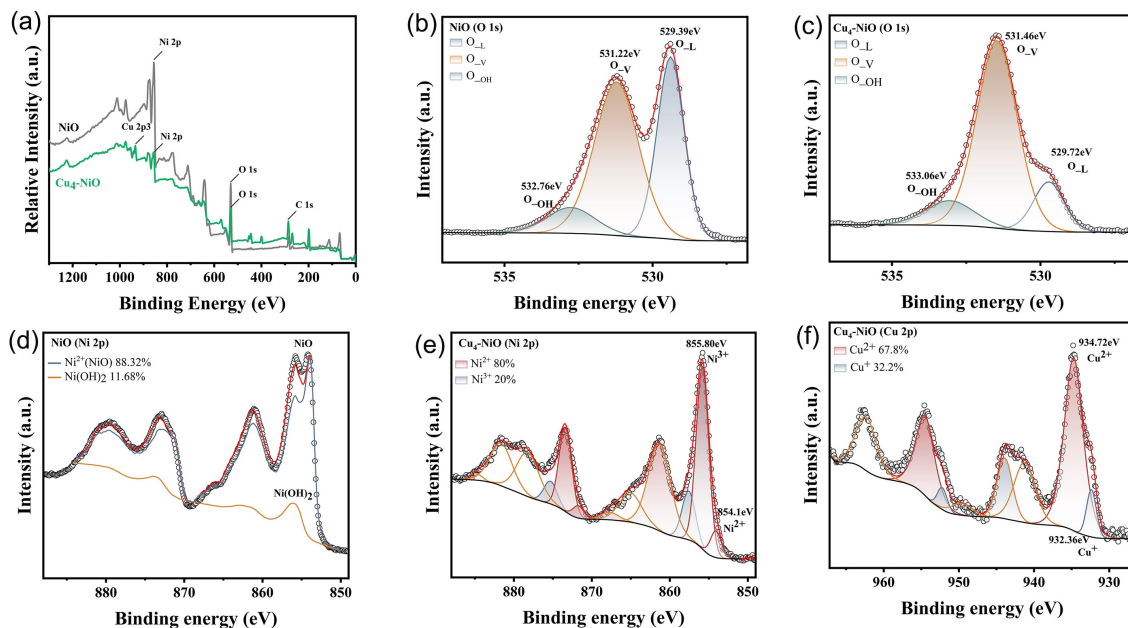


Figure 5. XPS spectra of NiO and Cu₄-NiO: (a) Full Spectra; (b) O 1s of NiO; (c) O 1s of Cu₄-NiO; (d) Ni 2p of NiO; (e) Ni 2p of Cu₄-NiO; (f) Cu 2p of Cu₄-NiO

图 5. NiO 和 Cu₄-NiO 薄膜 XPS 图谱: (a) 全谱图; (b) NiO O 1s; (c) Cu₄-NiO O 1s; (d) NiO Ni 2p; (e) Cu₄-NiO Ni 2p; (f) Cu₄-NiO Cu 2p

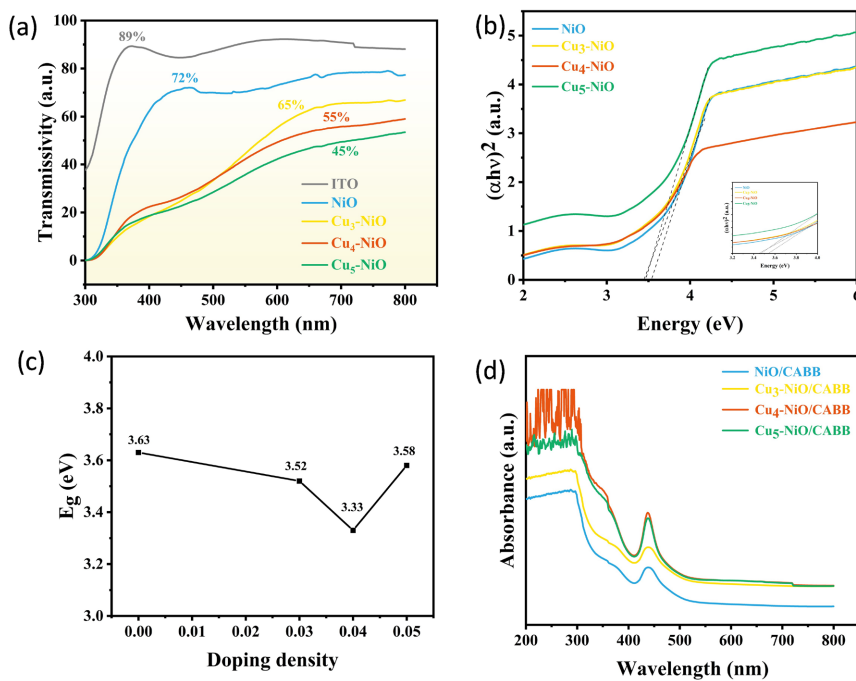


Figure 6. Cu-doped NiO films with different dosages: (a) Light transmission spectrum; (b) Tauc curve; (c) Optical bandgap value; (d) The light absorption spectrum after CABB evaporation

图 6. 不同计量 Cu 掺杂的 NiO 薄膜: (a) 光透射图谱; (b) Tauc 曲线; (c) 光学带隙值; (d) 蒸镀 CABB 后吸收谱

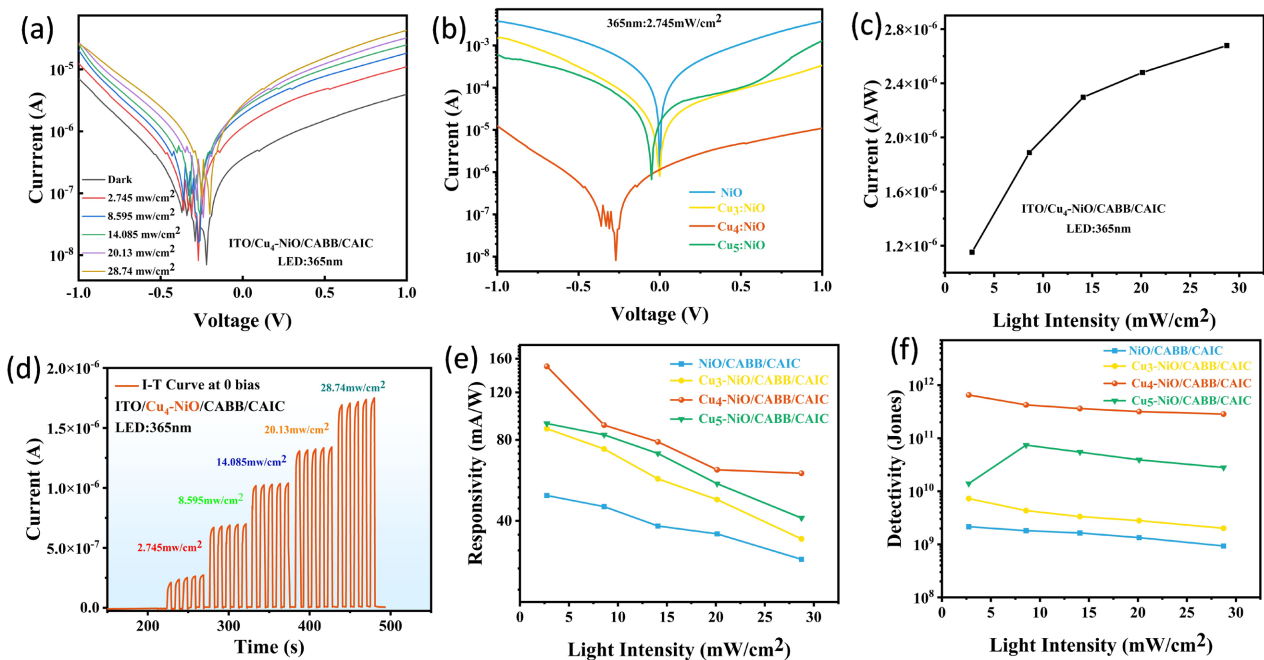


Figure 7. Photoelectric response of thin films under light at a wavelength of 365 nm: (a) I-V curves of $\text{Cu}_4\text{-NiO}$ device at different light densities ; (b) I-V curves of $\text{Cu}_x\text{-NiO}$ at same light intensity; (c) photo current relationship with light intensity at 0 V bias; (d) Zero-bias transient light response (I-T) curves; (e) The responsivity and (f) detectivity of the $\text{Cu}_x\text{-NiO}$ device

图 7. 波长 365 nm 光照下薄膜的光电响应: (a) $\text{Cu}_4\text{-NiO}$ 样品在不同光功率密度下的 I-V 曲线; (b) 不同 Cu 掺杂浓度样品在 0 V 偏压下相同光强的开路电压对比; (c) $\text{Cu}_4\text{-NiO}$ 样品在 0 V 偏压下光功率密度 - 光电流的关系曲线; (d) $\text{Cu}_4\text{-NiO}$ 样品在不同光强下的零偏压瞬态光响应(I-T)曲线; (e) 不同 Cu 掺杂浓度下器件的响应率和(f)探测率曲线

图 7(a)为典型器件 $\text{Cu}_4\text{-NiO}$ 的暗电流及 365 nm 紫外光照下的光电流 - 电压(I-V)特性曲线。暗电流反映器件在无光照条件下的噪声水平, 直接决定探测极限。在 -1 V 至 1 V 偏压范围内, 纯 NiO 器件暗电流约为 10^{-5} A 量级; 3%掺杂样品降至 10^{-6} A 量级; 4%掺杂样品进一步降低至 10^{-7} A 量级, 抑制效果最优; 5%掺杂样品暗电流略有回升, 但仍优于纯 NiO。暗电流的显著抑制(尤其是 $\text{Cu}_4\text{-NiO}$)将有效降低了器件噪声, 提升信噪比与弱光探测能力, 从而改善探测率。此外, 器件在紫外光照下产生了明显的光生伏特效应, 其中 $\text{Cu}_4\text{-NiO}$ 的开路电压最大, 表明器件形成了具有内建电场的 PN 结界面, 有利于零偏压下光生载流子的有效分离, 实现自驱动光电探测(图 7(b))。图 7(c)为零偏压下器件的光电流随光功率密度变化的关系曲线。随着入射光功率密度从 2.745 mW/cm^2 增至 24.73 mW/cm^2 , 器件光电流呈单调递增趋势, 未出现饱和迹象, 表明薄膜在此光强范围内具有较高的光吸收效率及有效的载流子收集能力, 可适用于更高强度光照的探测。图 7(d)为 $\text{Cu}_4\text{-NiO}$ 器件在不同光强下的零偏压瞬态光响应(I-T)曲线。结果表明, 在同一光照强度下经 5 次循环测试, 光电流保持良好稳定性, 证实了器件优异的重复稳定性与工作可靠性。探测器的输入光信号转换成输出电信号的能力通常用光响应率(R)来描述, 是指在单位功率入射光照到一定面积上所产生的光电流, 计算公式为:

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

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 0.001 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:

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

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(e)和图 7(f)分别展示了不同 Cu 掺杂浓度下器件的响应度和探测率随入射光功率密度的变化关系。结果表明, Cu 掺杂样品的响应率与探测率均显著优于纯 NiO 器件。其中, Cu₄-NiO 表现最优, 在光功率密度为 2.745 mW/cm² 时, 响应率达到最大值 149 mA/W, 探测率高达 5.6 × 10¹¹ Jones, 约为纯 NiO 器件的 10 倍。随光功率密度增大, 响应率呈衰减趋势, 表明器件更适用于弱光探测。值得注意的是, Cu₄-NiO 器件的探测率在测试光强范围内均保持 10¹¹ Jones 以上表现出优异且稳定的探测性能。上述结果充分证实, 适量 Cu 掺杂可有效提升器件的光电探测性能。

图 8 表征了器件对 365 nm 紫外光的瞬态响应性能。在连续五次 5 秒紫外光照射下, 器件的瞬态响应曲线表现出优异的循环稳定性。定量分析表明, 其响应时间 τ_r (10%~90%)和回复时间 τ_d (90%~10%)分别为 0.73 s 和 0.71 s(图 8(b))。表 4 对比了本器件与文献中基于不同钙钛矿材料的紫外光电探测器性能。数据显示, 该器件在零偏压条件下兼具高响应度与高探测率, 表明 Cu_x-NiO 空穴传输层与双钙钛矿异质结的协同设计显著提升了器件的光电探测性能。

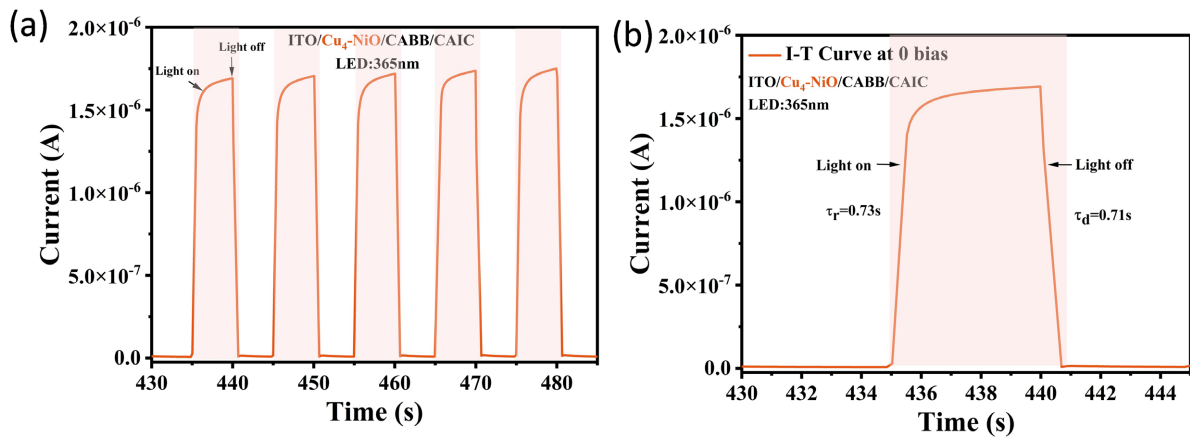


Figure 8. (a) The process by which the device responds five times in succession under 365 nm ultraviolet laser illumination. (b) The light current curve and the photo response time at the on and off states

图 8. (a) 在 365 nm 紫外激光照射下, 器件连续响应 5 次的过程 (b) 在开、关状态下的光电流曲线和光响应时间

本研究中展示的 ITO/Cu_x-NiO/Cs₂AgBiBr₆/Cs₂AgInCl₆/Au 器件的性能与文献中报道的基于其他钙钛矿和各种无机材料体系的紫外光电探测器的性能相当, 甚至超过它们(表 4)。这证实了在光电探测器中采用铜掺杂氧化镍作为载流子传输层是可行的, 具有广阔的应用前景。

Table 4. Performance comparison of UV photodetectors using different materials

表 4. 不同材料紫外光电探测器的性能比较

Structure	Bias (V)	Wavelength (nm)	R (mA/W)	D (Jones)	T _{res}	T _{rec}
p-NiO/CsPbBr ₃ /n-ZnO [28]	2	365	57.7	1.5 × 10 ¹¹	57 ms	48 ms
p-NiO/Si/Cs ₃ Bi ₂ I ₉ /n-Si [29]	-1	280	36.7	3.3 × 10 ¹²	0.6 s	0.4 s
CuO/Cs ₃ Bi ₂ Cl ₉ /SnO ₂ [30]	1.5	290	103	1.4 × 10 ¹⁰	0.95 s	0.86 s
Au/Cs ₂ AgInCl ₆ /Au [31]	5	365	13	9.6 × 10 ¹¹	0.8 ms	1.0 ms

续表

ITO/SnO ₂ /Cs ₂ AgBiBr ₆ /Au [32]	0	350	110	2.1×10^{10}	24 ms	22.6 ms
Cs ₃ Cu ₂ I ₅ /SnO ₂ [33]	6	320	64.9	6×10^{10}	26.2 ms	49.9 ms
ITO/Cu _x -NiO/Cs ₂ AgBiBr ₆ /Cs ₂ AgInCl ₆ /Au This work	0	365	150	3×10^{11}	0.73 s	0.71 s

图9展示了 p-Cu_x-NiO/i-Cs₂AgBiBr₆/n-Cs₂AgInCl₆ 器件的能带结构。尽管 Cs₂AgInCl₆ 的导带底位置高于 Cs₂AgBiBr₆，光吸收层 Cs₂AgBiBr₆ [34]产生的光生载流子仍可在能级梯度与内建电场的协同驱动下实现高效分离：导带电子隧穿通过 Cs₂AgInCl₆ 层后被 Au 电极收集，价带空穴则向 NiO 层转移并最终到达 ITO 电极。这种能带设计实现了零偏压条件下的光电响应。值得注意的是，Cs₂AgInCl₆ 顶层与 Cs₂AgBiBr₆ 界面处势垒的形成要求该层具有极薄厚度以保证电子的有效隧穿；与此同时，该层结构有效抑制了漏电流，显著提升了器件的探测率。

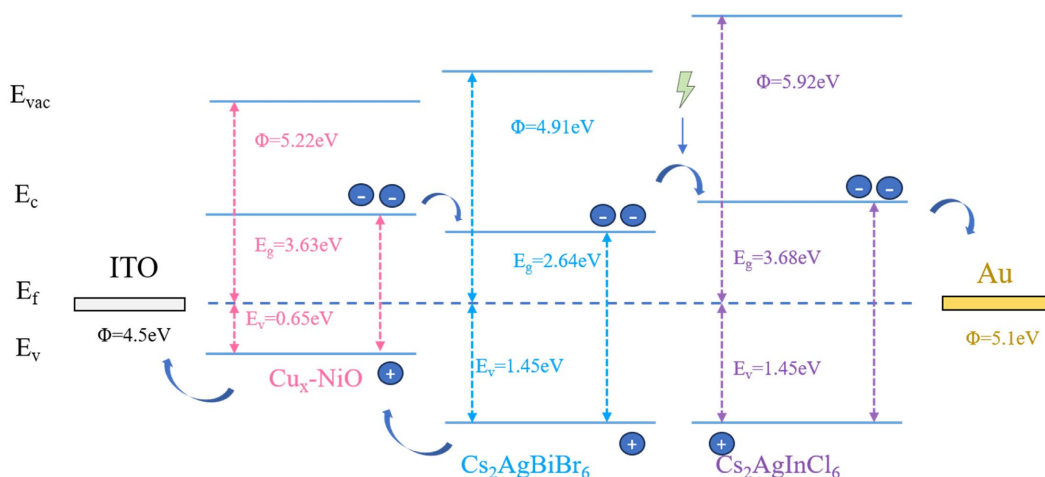


Figure 9. Band structure diagram

图9. 能带结构图

4. 结论

本工作采用简便、低成本的旋涂法制备了不同 Cu 掺杂浓度(0, 3, 4, 5 at%)的 NiO 薄膜。SEM 表征表明, Cu 掺杂可有效调控 NiO 薄膜的表面形貌: 4% Cu 掺杂样品形成晶粒尺寸分布均匀、结构致密的纳米晶薄膜。XPS/UV-Vis 分析证实, Cu 掺杂引入价带扩展效应, 有效窄化了带隙。以纯 NiO 及 Cu 掺杂 NiO 薄膜作为空穴传输层, 系统研究了紫外光电探测器件的性能。结果表明, 所有器件在紫外波段均展现出优异的弱光探测能力; 其中 4% Cu 掺杂器件性能最优, 其探测率在不同光强下均高于 3×10^{11} Jones, 较未掺杂样品提升约 2 个数量级。综上所述, 适量 Cu 掺杂可有效调控 NiO 薄膜的结晶生长与能带结构, 显著提升光电探测性能, 为开发高性能、低成本的金属氧化物空穴传输层提供了可行性策略。

基金项目

本研究由国家自然科学基金(批准号: 12174092)资助。

参考文献

- [1] Huang, L., Wang, Y., Li, G. and Wu, W. (2025) Achieving High Performance in Lead-Free Double Perovskite

- Photodetectors through Mg-Doped Hole Transport Layers. *ACS Applied Energy Materials*, **8**, 7207-7216. <https://doi.org/10.1021/acsaem.5c00542>
- [2] Shah, S., Ladhane, S., Shinde, P., Doiphode, V., Kale, D., Rahane, S., *et al.* (2025) Stabilizing TiO₂/CsPbI₂Br Perovskite Buried Interface for All-Inorganic Perovskite toward Highly Efficient Photodetectors. *Advanced Materials Interfaces*, **12**, Article ID: 2500052. <https://doi.org/10.1002/admi.202500052>
- [3] Zhang, Z., Sun, Q., Lu, Y., Lu, F., Mu, X., Wei, S., *et al.* (2022) Hydrogenated Cs₂AgBiBr₆ for Significantly Improved Efficiency of Lead-Free Inorganic Double Perovskite Solar Cell. *Nature Communications*, **13**, Article No. 3397. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31016-w>
- [4] Jeong, S., Ha, J., Li, X., Jung, U., Kim, S. and Park, J. (2024) High-Efficiency Flexible Cs₂AgBiBr₆-Based Visible Photodetector with Transferable TiO₂ Nanorod Electron-transport Layer. *Advanced Materials Technologies*, **9**, Article ID: 2400002. <https://doi.org/10.1002/admt.202400002>
- [5] Singh, H., Kumar, A., Deendyal, P.K., Dhakla, S., Mishra, M. and Kashyap, M.K. (2024). Optimization of Nickel (II) Oxide Thin Films for Hole Transport Material of Perovskite Solar Cell. AIP Conference Proceedings, 2995, Article ID: 020092. <https://doi.org/10.1063/5.0178063>
- [6] Bonomo, M. (2018) Synthesis and Characterization of NiO Nanostructures: A Review. *Journal of Nanoparticle Research*, **20**, Article No. 222. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4327-y>
- [7] Sajid, S., Elseman, A.M., Huang, H., Ji, J., Dou, S., Jiang, H., *et al.* (2018) Breakthroughs in NiO_x-HTMs towards Stable, Low-Cost and Efficient Perovskite Solar Cells. *Nano Energy*, **51**, 408-424. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.082>
- [8] Zhu, Y., Song, Z., Zhou, H., Wu, D., Lu, R., Wang, R., *et al.* (2018) Self-Powered, Broadband Perovskite Photodetector Based on ZnO Microspheres as Scaffold Layer. *Applied Surface Science*, **448**, 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.047>
- [9] Liu, Y., Pang, B., Kong, L., Du, Z., Dong, W., Dong, H., *et al.* (2025) Improved Photoelectric Performance of Cs₂AgSbBr₆ Photodetectors via Bismuth and Cobalt Co-Doping for Rapid Light Detection. *Journal of Alloys and Compounds*, **1034**, Article ID: 181267. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181267>
- [10] Thi Phong Thu, D., Thi Xuan, C., Oanh, V.T., Viet, N.X., Tu, L.M., Loan, T.T., *et al.* (2024) One-Step Method for the Direct Growth of NiO Nanoflowers on Pencil Graphite Electrode for Highly Sensitive Non-Enzymatic Glucose Sensing. *Journal of The Electrochemical Society*, **171**, Article ID: 017505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad1c11>
- [11] Ahmad, R., Zhang, Y., Navrátil, J., Błoński, P., Zdražil, L., Kalytchuk, S., *et al.* (2024) Band Engineering in Iron and Silver Co-Doped Double Perovskite Nanocrystals for Selective Photocatalytic CO₂ Reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, **12**, 23035-23048. <https://doi.org/10.1039/d4ta00676c>
- [12] Liu, Y., Jain, P., Cleveland, I.J., Sarp, S. and Aydil, E.S. (2025) Vapor Deposition and Stability of the Lead-Free Halide Double Perovskite Cs₂AgInBr_{6-x}Cl_x. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **43**, Article ID: 023410. <https://doi.org/10.1116/6.0004128>
- [13] Jain, P., Tran, M.N., Cleveland, I.J., Liu, Y., Sarp, S. and Aydil, E.S. (2025) Vapor Deposition and Optical Properties of Cs₂AgBiCl₆ Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, **129**, 5301-5311. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c06622>
- [14] Zhang, B., Zhang, Y., Su, H., Huang, E., Zhao, Z., Xu, Z., *et al.* (2024) Rational Design of A-Site Cation for High Performance Lead-Free Perovskite X-Ray Detectors. *Small*, **20**, Article ID: 2405071. <https://doi.org/10.1002/sml.202405071>
- [15] Sabouri, Z., Fereydooni, N., Akbari, A., Hosseini, H.A., Hashemzadeh, A., Amiri, M.S., *et al.* (2020) Plant-Based Synthesis of NiO Nanoparticles Using Salvia Macrosiphon Boiss Extract and Examination of Their Water Treatment. *Rare Metals*, **39**, 1134-1144. <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01333-z>
- [16] Alagiri, M., Ponnusamy, S. and Muthamizhchelvan, C. (2012) Synthesis and Characterization of NiO Nanoparticles by Sol-Gel Method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **23**, 728-732. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0479-6>
- [17] Islam, M.A., Selvanathan, V., Chelvanathan, P., Haque, M.M., Mottakin, M., Alnaser, I.A., *et al.* (2024) Green Synthesis of Nickel Oxide Hole Transport Layer via Aloe Vera Extract-Assisted Sol-Gel Process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **109**, 580-593. <https://doi.org/10.1007/s10971-023-06296-3>
- [18] Wang, P., Zhang, C., Hu, L., Li, S., Ren, W. and Hao, Y. (2021) Research Progress of Inverted Planar Perovskite Solar Cells Based on Nickel Oxide as Hole Transport Layer. *Acta Physica Sinica*, **70**, Article ID: 118801. <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201896>
- [19] Goel, R., Jha, R. and Ravikant, C. (2020) Investigating the Structural, Electrochemical, and Optical Properties of P-Type Spherical Nickel Oxide (NiO) Nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **144**, Article ID: 109488. <https://doi.org/10.1016/j.jpcc.2020.109488>
- [20] Elangovan, N.K., Kannadasan, R., Beenarani, B.B., Alsharif, M.H., Kim, M. and Hasan Inamul, Z. (2024) Recent Developments in Perovskite Materials, Fabrication Techniques, Band Gap Engineering, and the Stability of Perovskite Solar

- Cells. *Energy Reports*, **11**, 1171-1190. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.12.068>
- [21] Yang, J., Wang, B., Zhang, Y., Ding, X. and Zhang, J. (2018) Low-Temperature Combustion Synthesis and UV Treatment Processed P-Type Li:NiO_x Active Semiconductors for High-Performance Electronics. *Journal of Materials Chemistry C*, **6**, 12584-12591. <https://doi.org/10.1039/c8tc04594a>
- [22] Shan, Y., Cui, W., Zhou, Y., Li, N., Wang, X. and Cao, B. (2025) Lead-free Perovskite Cs₂AgBiBr₆ Epitaxial Thin Films for High-Performance and Air-Stable Photodetectors. *Journal of Materials Chemistry C*, **13**, 9072-9082. <https://doi.org/10.1039/d4tc05407e>
- [23] Wang, J., Huo, X., Yan, F., Wang, H., Zhang, M. and Guo, M. (2022) Lamella Self-Assembled Cu-Doped NiO Nanosheet Arrays for Dual-Function Devices with Balanced Electrochromic and Energy Storage Performance. *Applied Surface Science*, **604**, Article ID: 154504. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154504>
- [24] Saleem, S., Khalid, A., Khalifa, S.B., *et al.* (2025) Investigating the Modified Opto-Physical Response of Nickel Oxide by Cobalt Doping for High-Performance Photodetectors. *Physica B: Condensed Matter*, **719**, 417950. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2025.417950>
- [25] Guo, K., Du, C., Tu, Y. and Ren, Z. (2025) *In Situ* Growth of Thin-Layer Nanosheet Arrays of Cu-Doping NiO for Enhanced Adsorption and Electrooxidation of Biomass. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article ID: 2505043. <https://doi.org/10.1002/adfm.202505043>
- [26] Mohammed, B.K., Mohammed, M.K.A. and Ahmed, D.S. (2021) The Effect of Copper Doping on the Structural, Optical, and Electrical Properties of Nickel Oxide Thin Films for Optoelectronic Applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **99**, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05537-7>
- [27] 姚函好, 陈楷, 易雨薇, 等. 热处理温度与 Er 掺杂量对氧化镍薄膜光学与电学特性的影响[J]. *人工晶体学报*, 2025, 54(9): 1622-1632.
- [28] Ma, X.Z., Tang, L.B., Zuo, W.B., Zhang, Y.P. and Ji, R.B. (2024) Research Progress in the Metal Oxide Heterojunction Photodetectors. *Infrared Technology*, **46**, 363-375. (In Chinese)
- [29] Ahmed, A.A., Devarajan, M. and Afzal, N. (2017) Fabrication and Characterization of High Performance MSM UV Photodetector Based on NiO Film. *Sensors and Actuators A: Physical*, **262**, 78-86. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.05.028>
- [30] Ling, C., Guo, T., Lu, W., Xiong, Y., Zhu, L. and Xue, Q. (2017) Ultrahigh Broadband Photoresponse of SnO₂ Nanoparticle Thin Film/SnO₂/p-Si Heterojunction. *Nanoscale*, **9**, 8848-8857. <https://doi.org/10.1039/c7nr03437g>
- [31] Wu, C., Du, B., Luo, W., Liu, Y., Li, T., Wang, D., *et al.* (2018) Highly Efficient and Stable Self-Powered Ultraviolet and Deep-Blue Photodetector Based on Cs₂AgBiBr₆/SnO₂ Heterojunction. *Advanced Optical Materials*, **6**, Article ID: 1800811. <https://doi.org/10.1002/adom.201800811>
- [32] Luo, J., Li, S., Wu, H., Zhou, Y., Li, Y., Liu, J., *et al.* (2017) Cs₂AgInCl₆ Double Perovskite Single Crystals: Parity Forbidden Transitions and Their Application for Sensitive and Fast UV Photodetectors. *ACS Photonics*, **5**, 398-405. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00837>
- [33] Tang, Y., Liang, M., Chang, B., Sun, H., Zheng, K., Pullerits, T., *et al.* (2019) Lead-Free Double Halide Perovskite Cs₃BiBr₆ with Well-Defined Crystal Structure and High Thermal Stability for Optoelectronics. *Journal of Materials Chemistry C*, **7**, 3369-3374. <https://doi.org/10.1039/c8tc05480k>
- [34] Wang, S., Hu, H., Tan, T., Li, X., Zhou, W., Tian, Z., *et al.* (2025) Enhancing NO₂ Sensing Performance through Interface Engineering in Cs₂AgBiBr₆/SnO₂/ZnO-NRs Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **422**, Article ID: 136654. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136654>
- [35] Liu, Y., Nag, A., Manna, L. and Xia, Z. (2021) Lead-Free Double Perovskite Cs₂AgInCl₆. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 11592-11603. <https://doi.org/10.1002/anie.202011833>