



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114958336 B

(45) 授权公告日 2023.07.25

(21) 申请号 202210385496.3

C09K 11/66 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.13

B82Y 20/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B82Y 40/00 (2011.01)

申请公布号 CN 114958336 A

H10K 85/50 (2023.01)

(43) 申请公布日 2022.08.30

H10K 71/12 (2023.01)

H10K 30/60 (2023.01)

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

审查员 王博

地址 518057 广东省深圳市南山区粤海街

道高新技术产业园南区粤兴一道18号

香港理工大学产学研大楼205室

(72) 发明人 李明杰 陈逸帆

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事

务所(普通合伙) 44268

专利代理师 徐凯凯

(51) Int. Cl.

C09K 11/02 (2006.01)

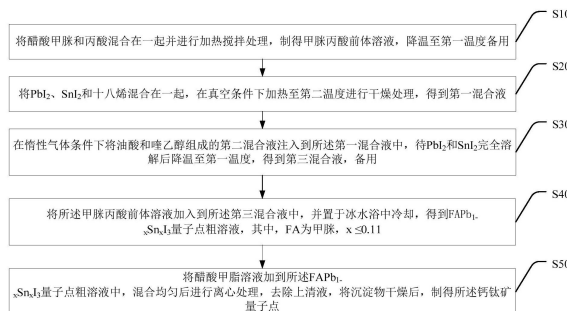
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

一种钙钛矿量子点、深紫外光电探测器及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种钙钛矿量子点、深紫外光电探测器及其制备方法,其中,本发明采用溶液法制备得到的钙钛矿量子点为FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub>量子点,其中,FA为甲脒,x≤0.11,该钙钛矿量子点具有MEG效应、高量子效率、高稳定性、可表面修饰以及可制备成膜的特点,因此,将该钙钛矿量子点作为深紫外光电探测器的光敏材料,在深紫外光下光电流达到最高117%,超过目前报道的所有溶液法制备的纳米材料光电探测器,有效提高了深紫外光电探测器的能量转换内量子效率。



1. 一种钙钛矿量子点的制备方法,其特征在于,包括步骤:

将醋酸甲脒和丙酸混合在一起并在80-90℃下进行加热搅拌处理,制得甲脒丙酸前体溶液,降温至第一温度备用;

将 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{SnI}_2$ 和十八烯混合在一起,在真空条件下加热至第二温度进行干燥处理,得到第一混合液;

在惰性气体条件下将油酸和噻乙醇组成的第二混合液注入到所述第一混合液中,待 $\text{PbI}_2$ 和 $\text{SnI}_2$ 完全溶解后降温至第一温度,得到第三混合液,备用;

将所述甲脒丙酸前体溶液加入到所述第三混合液中,并置于冰水浴中冷却,得到 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 量子点粗溶液,其中,FA为甲脒, $0.04 \leq x \leq 0.11$ ;

将醋酸甲脒溶液加到所述 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 量子点粗溶液中,混合均匀后进行离心处理,去除上清液,将沉淀物干燥后,制得所述钙钛矿量子点;

其中,所述第一温度为65-75℃;所述第二温度为110-130℃。

2. 根据权利要求1所述钙钛矿量子点的制备方法,其特征在于,将醋酸甲脒和丙酸混合在一起并在80-90℃下进行加热搅拌处理的步骤中,加热搅拌处理时间为20-40min。

3. 根据权利要求1所述钙钛矿量子点的制备方法,其特征在于,将 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{SnI}_2$ 和十八烯混合在一起,在真空条件下加热至第二温度进行干燥处理的步骤中,干燥处理时间为0.5-1.5h。

4. 根据权利要求1所述钙钛矿量子点的制备方法,其特征在于,将醋酸甲脒溶液加到所述 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 量子点粗溶液中的步骤中,醋酸甲脒溶液与 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 量子点粗溶液的体积比为1:1。

5. 一种钙钛矿量子点,其特征在于,采用权利要求1-4任一所述钙钛矿量子点的制备方法制得,所述钙钛矿量子点为 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 量子点,其中,FA为甲脒, $0.04 \leq x \leq 0.11$ 。

6. 一种深紫外光电探测器的制备方法,其特征在于,包括步骤:

预先将权利要求5所述的钙钛矿量子点分散到有机溶剂中,得到溶胶钙钛矿量子点,备用;

在衬底上制备叉指电极,所述叉指电极包括平行设置的两个电极以及设置在两个电极之间并将两个电极连通的图案化电极;

将二氧化钛溶液旋涂在所述叉指电极的图案化电极上,经过退火处理后形成介孔二氧化钛薄膜;

将所述介孔二氧化钛薄膜浸入到所述溶胶钙钛矿量子点中,使钙钛矿量子点结合到介孔二氧化钛薄膜上,生成量子点敏化的二氧化钛薄膜;

用连接导线的探针连接所述两个电极,制得深紫外光电探测器。

7. 根据权利要求6所述深紫外光电探测器的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为正己烷、正丙烷、乙酸乙酯和二氯甲烷中的一种。

8. 根据权利要求6所述深紫外光电探测器的制备方法,其特征在于,将二氧化钛溶液旋涂在所述叉指电极的图案化电极上,经过退火处理后形成介孔二氧化钛薄膜的步骤中,退火处理的温度为450-550℃,时间为20-40min。

9. 一种深紫外光电探测器,其特征在于,采用权利要求6-8任一所述深紫外光电探测器的制备方法制得。

## 一种钙钛矿量子点、深紫外光电探测器及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及半导体深紫外光电探测器技术领域,特别涉及一种钙钛矿量子点、深紫外光电探测器及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 光电探测器是一种将光电信号转换为电信号的器件。高效的深紫外光探测器在科研和工业等领域至关重要:比如半导体芯片检测、药物检测、光通信、空间探测等,需求量逐年高速增长,因此开发高效、低成本的深紫外光电探测器具有重要的价值。当入射光被探测器里半导体光敏材料吸收后,如果光子能量( $h\nu$ )大于半导体禁带宽度( $E_g$ ),则可以激发材料而产生电子-空穴载流子对,当电子/空穴被器件的电极提取后即可产生电流。深紫外光电探测器中光电转换内量子效率IQE(internal quantum efficiency)指光敏材料吸收一个光子可以产生几个贡献光电流的电子-空穴对。由于光电转换过程中的损耗,一般IQE<100%。高IQE对于提高深紫外光电探测器的灵敏度,尤其是弱信号检测具有重要意义,因此需要研发具有高效IQE的光电转换材料。多载流子产生(carrier multiplication)指当一个高能的光子( $h\nu \geq 2E_g$ )被半导体吸收后,光子能量大于材料禁带的能量可以通过载流子间碰撞电离(impact ionization)激发而产生额外的载流子,因此一个光子有可能产生大于一个电子空穴对。在目前商用紫外光探测器中,主要使用硅作为光敏材料,在254nm深紫外光下(光子能量 $h\nu=4.88\text{eV}$ ,约为4.5倍Si的 $E_g$ ),虽然存在多载流子产生效应,但是由于小的穿透深度,深紫外光只能激发Si的表面,而Si表面大量的晶体缺陷,导致紫外光激发的电子/空穴被缺陷捕获,而不能产生光电流,因此254nm光激发下IQE最高只能达约为80-90%(Wan et al,npj 2D Mater Appl 1,2017,4),商用的Si深紫外光电探测器光电转换效率更是远低于50%。

[0003] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

### 发明内容

[0004] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种钙钛矿量子点、深紫外光电探测器及其制备方法,旨在解决现有深紫外光电探测器的光电流转换效率较低的问题。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种钙钛矿量子点的制备方法,其中,包括步骤:

[0007] 将醋酸甲脒和丙酸混合在一起并进行加热搅拌处理,制得甲脒丙酸前体溶液,降温至第一温度备用;

[0008] 将 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{SnI}_2$ 和十八烯混合在一起,在真空条件下加热至第二温度进行干燥处理,得到第一混合液;

[0009] 在惰性气体条件下将油酸和噻乙醇组成的第二混合液注入到所述第一混合液中,待 $\text{PbI}_2$ 和 $\text{SnI}_2$ 完全溶解后降温至第一温度,得到第三混合液,备用;

[0010] 将所述甲脒丙酸前体溶液加入到所述第三混合液中,并置于冰水浴中冷却,得到

FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub>量子点粗溶液,其中,FA为甲脞, $x \leq 0.11$ ;

[0011] 将醋酸甲脂溶液加到所述FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub>量子点粗溶液中,混合均匀后进行离心处理,去除上清液,将沉淀物干燥后,制得所述钙钛矿量子点。

[0012] 所述钙钛矿量子点的制备方法,其中,将醋酸甲脞和丙酸混合在一起并进行加热搅拌处理的步骤中,加热温度为80-90℃,加热搅拌处理时间为20-40min。

[0013] 所述钙钛矿量子点的制备方法,其中,所述第一温度为65-75℃。

[0014] 所述钙钛矿量子点的制备方法,其中,将PbI<sub>2</sub>、SnI<sub>2</sub>和十八烯混合在一起,在真空条件下加热至第二温度进行干燥处理的步骤中,第二温度为110-130℃,干燥处理时间为0.5-1.5h。

[0015] 所述钙钛矿量子点的制备方法,其中,将醋酸甲脂溶液加到所述FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub>量子点粗溶液中的步骤中,醋酸甲脂溶液与FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub>量子点粗溶液的体积比为1:1。

[0016] 一种钙钛矿量子点,其中,采用本发明所述钙钛矿量子点的制备方法制得,所述钙钛矿量子点为FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub>量子点,其中,FA为甲脞, $x \leq 0.11$ 。

[0017] 一种深紫外光电探测器的制备方法,其中,包括步骤:

[0018] 预先将本发明钙钛矿量子点分散到有机溶剂中,得到溶胶钙钛矿量子点,备用;

[0019] 在衬底上制备叉指电极,所述叉指电极包括平行设置的两个电极以及设置在所述两个电极之间并将所述两个电极连通的图案化电极;

[0020] 将二氧化钛溶液旋涂在所述叉指电极的图案化电极上,经过退火处理后形成介孔二氧化碳薄膜;

[0021] 将所述介孔二氧化碳薄膜浸入到所述溶胶钙钛矿量子点中,使钙钛矿量子点结合到介孔二氧化碳薄膜上,生成量子点敏化的二氧化钛薄膜;

[0022] 用连接导线的探针连接所述两个电极,制得深紫外光电探测器。

[0023] 所述深紫外光电探测器的制备方法,其中,所述有机溶剂为正己烷、正丙烷、乙酸乙酯和二氯甲烷中的一种。

[0024] 所述深紫外光电探测器的制备方法,其中,将二氧化钛溶液旋涂在所述叉指电极的图案化电极上,经过退火处理后形成介孔二氧化碳薄膜的步骤中,退火处理的温度为450-550℃,时间为20-40min。

[0025] 一种深紫外光电探测器,其中,采用本发明所述深紫外光电探测器的制备方法制得。

[0026] 有益效果:本发明提供了一种具有高效多激子产生的、高稳定性的钙钛矿量子点材料,将该钙钛矿量子点作为深紫外光电探测器的光敏材料,在深紫外光下光电流达到最高117%,超过目前报道的所有溶液法制备的纳米材料光电探测器,有效提高了深紫外光电探测器的能量转换内量子效率。

## 附图说明

[0027] 图1为本发明提供的一种钙钛矿量子点的制备方法流程图。

[0028] 图2为本发明紫外光探测器中多激子产生及电子传输示意图。

[0029] 图3为本发明紫外光电探测器的结构示意图。

[0030] 图4为实施例中FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> ( $x=4\%, 7\%, 11\%$ )量子点的发光光谱。

- [0031] 图5为实施例中 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $x=4\%, 7\%, 11\%$ )量子点X射线衍射谱。
- [0032] 图6为实施例中 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $x=7\%$ )量子点透射电子显微镜图(TEM)及元素EDS分布图。
- [0033] 图7为实施例中 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $x=7\%$ )量子点溶胶溶液照片。
- [0034] 图8为实施例中 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $x=7\%$ )量子点器件IV曲线,激发光波长254nm。
- [0035] 图9为实施例中 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $x=4\%, 7\%, 11\%$ )量子点器件中量子点对光的吸光度。
- [0036] 图10为实施例中 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $x=4\%, 7\%, 11\%$ )量子点光电探测器件。

### 具体实施方式

[0037] 本发明提供一种钙钛矿量子点、深紫外光电探测器及其制备方法,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0038] 量子点是在三个空间方向上具有有限域效应的纳米晶体,直径约几到十几纳米,其禁带宽度可随成分及尺寸连续可调覆盖紫外到红外波段。在量子点材料中,由于增强的载流子间相互作用,高能量紫外光子激发下多载流子产生更容易发生,在量子点中此现象称为多激子产生(multiple exciton generation, MEG; 束缚在一起的电子-空穴对称为激子, exciton),因而可用量子点作为光敏材料提高光电流转换效率IQE。已有硒化铅(PbSe)量子点作为光敏材料在太阳能器件中实现了400nm光照射下MEG引起的光电流 $\text{IQE} > 100\%$  (Science 334, 1530, 2011)。然而目前还没有基于量子点的深紫外光电探测器的 $\text{IQE} > 100\%$ 。在报道的溶液法制备的基于溶胶石墨烯量子点的紫外光探测器中,由于低效的MEG, 254nm深紫外光照下的IQE仅为5.9% (Zhang et al. ACS Nano 9, 1561, 2015)。

[0039] 基于此,本发明提供了一种钙钛矿量子点的制备方法,如图1所示,其包括步骤:

[0040] S10、将醋酸甲脒和丙酸混合在一起并进行加热搅拌处理,制得甲脒丙酸前体溶液,降温至第一温度备用;

[0041] S20、将 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{SnI}_2$ 和十八烯混合在一起,在真空条件下加热至第二温度进行干燥处理,得到第一混合液;

[0042] S30、在惰性气体条件下将油酸和噻乙醇组成的第二混合液注入到所述第一混合液中,待 $\text{PbI}_2$ 和 $\text{SnI}_2$ 完全溶解后降温至第一温度,得到第三混合液,备用;

[0043] S40、将所述甲脒丙酸前体溶液加入到所述第三混合液中,并置于冰水浴中冷却,得到 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 量子点粗溶液,其中,FA为甲脒, $x \leq 0.11$ ;

[0044] S50、将醋酸甲脒溶液加到所述 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 量子点粗溶液中,混合均匀后进行离心处理,去除上清液,将沉淀物干燥后,制得所述钙钛矿量子点。

[0045] 本实施例采用溶液法制备得到的钙钛矿量子点为 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 量子点,其中,FA为甲脒, $x \leq 0.11$ ,该量子点具有MEG效应、高量子效率、高稳定性、可表面修饰以及可制备成膜的特点,因此,将该钙钛矿量子点作为深紫外光电探测器的光敏材料,在深紫外光下光电流达到最高117%,超过目前报道的所有溶液法制备的纳米材料光电探测器,有效提高了深紫外光电探测器的能量转换内量子效率。

[0046] 在一些实施方式中,将醋酸甲脒和丙酸混合在一起并在80-90℃条件下搅拌20-

40min,即制得甲脒丙酸前体溶液,之后降温至65-75℃,备用。

[0047] 在一些实施方式中,将 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{SnI}_2$ 和十八烯混合在一起,在真空条件下加热至110-130℃进行干燥处理0.5-1.5h,得到第一混合液。

[0048] 在一些实施方式中,按照体积比为1:1的比例,将醋酸甲脒溶液加到所述 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 量子点粗溶液中,混合均匀后进行离心处理。

[0049] 在一些实施方式中,还提供一种钙钛矿量子点,其采用本发明所述钙钛矿量子点的制备方法制得,所述钙钛矿量子点为 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 量子点,其中,FA为甲脒, $x \leq 0.11$ 。在本实施例中,若x过大,则可能因Sn掺杂过高引入缺陷,导致器件效率IQE降低。

[0050] 在一些实施方式中,本发明还提供一种深紫外光电探测器的制备方法,其包括步骤:

[0051] 预先将本发明钙钛矿量子点分散到有机溶剂中,得到溶胶钙钛矿量子点,备用;

[0052] 在衬底上制备叉指电极,所述叉指电极包括平行设置的两个电极以及设置在所述两个电极之间并将所述两个电极连通的图案化电极;

[0053] 将二氧化钛溶液旋涂在所述叉指电极的图案化电极上,经过退火处理后形成介孔二氧化碳薄膜;

[0054] 将所述介孔二氧化碳薄膜浸入到所述溶胶钙钛矿量子点中,使钙钛矿量子点结合到介孔二氧化碳薄膜上,生成量子点敏化的二氧化钛薄膜;

[0055] 用连接导线的探针连接所述两个电极,制得深紫外光电探测器。

[0056] 具体来讲,本发明制备的深紫外光电探测器的工作原理如图2所示,当对所述深紫外光电探测器进行紫外光照时,紫外光被钙钛矿量子点吸收后,当光子能量大于两倍于钙钛矿量子点的能带宽度 $E_g$ 时,则会产生多激子MEG,多电子再传输到介孔二氧化碳薄膜,最后流向电极产生光电流。本发明利用所述钙钛矿量子点中多激子产生过程提高光电转换效率,光电探测器在254nm紫外光照射下光电流IQE达到最高117%,超过目前报道的所有溶液法制备的纳米材料光电探测器。

[0057] 在本实施例中,所述有机溶剂为正己烷、正丙烷、乙酸乙酯和二氯甲烷中的一种,但不限于此。

[0058] 在本实施例将二氧化钛溶液旋涂在所述叉指电极的图案化电极上,经过退火处理后形成介孔二氧化碳薄膜的步骤中,退火处理的温度为450-550℃,时间为20-40min。

[0059] 在一些实施方式中,还提供一种深紫外光电探测器,其采用本发明所述深紫外光电探测器的制备方法制得。如图3所示,所述深紫外光电探测器包括衬底1、设置在所述衬底上的叉指电极2、设置在所述叉指电极2中图案化电极上的介孔二氧化钛薄膜3,以及结合在所述介孔二氧化钛薄膜3上的钙钛矿量子点,所述钙钛矿量子点为 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 量子点,其中,FA为甲脒, $x \leq 0.11$ 。

[0060] 下面通过具体实施例对本发明做进一步的解释说明:

[0061] 实施例1

[0062] 1) 脒丙酸前体溶液(FA-PA)制备:利用丙酮,异丙醇,乙醇,二次水清洗一个25ml圆底烧瓶,氮气吹干,80℃下烘干1h后冷却待用。在通风橱中称量0.13g醋酸甲脒和2.5mL丙酸于25mL圆底烧瓶中混合,在 $\text{N}_2$ 氛围下加热到80℃保持30min。完全溶解后,将温度降到75℃并保持在该温度以备后续使用。

[0063] 2) 碘化锡铅溶液 ( $\text{PbI}_2\text{-SnI}_2$ ) 制备: 利用丙酮, 异丙醇, 乙醇, 二次水清洗一个25ml三底烧瓶, 氮气吹干,  $80^\circ\text{C}$  下烘干1h后冷却待用。在手套箱中称量0.086g  $\text{PbI}_2$ , 0.005g  $\text{SnI}_2$  和5mL ODE于25mL三底烧瓶中混合, 在真空下加热到 $120^\circ\text{C}$ 下干燥1h。之后在 $\text{N}_2$ 氛围下, 利用注射器将混合的1mL OA和0.55mL OLA溶液注入上述溶液中。完全溶解后保持在该温度以备后续使用。

[0064] 3)  $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $x=4\%$ ) 钙钛矿量子点制备: 利用注射器取1mL FA-PA溶液迅速注射到 $\text{PbI}_2\text{-SnI}_2$ 溶液中, 并立即置于冰-水浴( $0^\circ\text{C}$ )中冷却得到 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ 量子点粗溶液。在手套箱中, 将MeOAc溶液加到 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $x=4\%$ )量子点粗溶液中(体积比1:1), 反复摇晃以充分混合, 并在离心机中以12000rpm离心10分钟得到量子点沉淀物, 去除上清液, 加入10mL正己烷重新分散, 可以得到 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $x=4\%$ )溶胶钙钛矿量子点。 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $x=4\%$ )量子点样品发光光谱(从1240/发光谱峰波长位置可得此量子点带宽度 $E_g$ 为1.57eV)及X射线衍射(XRD)谱见图4及图5。

[0065] 4) Cr/Au叉指电极的制备: 利用丙酮, 异丙醇, 乙醇, 二次水清洗200nm- $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底,  $\text{N}_2$ 吹扫干燥, 之后光刻叉指电极的图案。再利用磁控溅射方法沉积Cr/Au (5/40nm) 得到叉指电极。其中电极之间的通道长度为 $4\mu\text{m}$ , 宽度为1mm。在尺寸为 $0.1\text{mm}^2$ 的器件中, 总通道面积为 $0.05\text{mm}^2$ 。制备好的叉指电极在 $\text{O}_2$ 等离子体处理15min后以备后续使用。

[0066] 5) 量子点紫外光探测器的制备: 将商业购买的 $\text{TiO}_2$ 匀浆通过加入乙醇方法稀释4倍(质量比为1:4)制备 $\text{TiO}_2$ 旋涂液。利用旋涂机将0.2mL  $\text{TiO}_2$ 旋涂液以2000rpm速度旋涂30s在叉指电极上形成介孔 $\text{TiO}_2$  ( $m\text{-TiO}_2$ ) 薄膜, 其厚度为300nm。然后将制备好的 $m\text{-TiO}_2$ 薄膜放置于管式炉中 $500^\circ\text{C}$ 退火30min。之后直接将 $m\text{-TiO}_2$ /电极放入 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $x=4\%$ )溶胶钙钛矿量子点中敏化3天, 最后得到 $\text{FAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$  ( $x=4\%$ )量子点紫外光探测器。

[0067] 6) 光电流IQE根据如下计算公式获得

$$[0068] \quad \text{IQE} = \frac{I_{\text{ph}}}{P_0} \frac{hc}{\eta_{\text{ab}} e \lambda} = \frac{I_{\text{ph}}}{P_0(1 - 10^{-A})} \frac{hc}{e \lambda}$$

[0069] 其中 $h$ 为普朗克常数 ( $h=6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ),  $e$ 为电子常数 ( $e=1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ ),  $\lambda$ 为入射光的波长(nm),  $I_{\text{ph}}$ 为器件光电流(光照下器件电流减去无光照黑暗环境下光电流),  $P_0$ 为入射光功率,  $\eta_{\text{ab}}$ 是器件内量子点对光的吸收效率,  $A$ 是器件中光敏材料的吸光度(如图9所示)。

[0070] 7) 光电性能测试: 利用单色光源+探针台对量子点紫外光探测器进行光电性能测试, 其中单色光是由汞灯光源通过不同波长的滤光片(254nm, 310nm, 365nm, 405nm, 435nm, 490nm)产生, 探针台采样2根Au探针和4200吉利时数据记录器构成。光电流内量子效率IQE如图10所示, 254nm(4.88eV)下, IQE达108%。

[0071] 实施例2

[0072] 1) 脒丙酸前体溶液(FA-PA)制备: 利用丙酮, 异丙醇, 乙醇, 二次水清洗一个25ml圆底烧瓶, 氮气吹干,  $80^\circ\text{C}$ 下烘干1h后冷却待用。在通风橱中称量0.13g醋酸甲脒和2.5mL丙酸于25mL圆底烧瓶中混合, 在 $\text{N}_2$ 氛围下加热到 $80^\circ\text{C}$ 保持30min。完全溶解后, 将温度降到 $75^\circ\text{C}$ 并保持在在该温度以备后续使用。

[0073] 2) 碘化锡铅溶液 ( $\text{PbI}_2\text{-SnI}_2$ ) 制备: 利用丙酮, 异丙醇, 乙醇, 二次水清洗一个25ml三底烧瓶, 氮气吹干,  $80^\circ\text{C}$ 下烘干1h后冷却待用。在手套箱中称量0.086g  $\text{PbI}_2$ , 0.022g  $\text{SnI}_2$

和5mL ODE于25mL三底烧瓶中混合,在真空下加热到120℃下干燥1h。之后在N<sub>2</sub>氛围下,利用注射器将混合的1mL OA和0.55mL OLA溶液注入上述溶液中。完全溶解后保持在该温度以备后续使用。

[0074] 3) FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=7%) 钙钛矿量子点量子点制备:利用注射器取1mL FA-PA溶液迅速注射到PbI<sub>2</sub>-SnI<sub>2</sub>溶液中,并立即置于冰-水浴(0℃)中冷却得到FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub>量子点粗溶液。在手套箱中,将MeOAc溶液加到FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=7%)量子点粗溶液中(体积比1:1),反复摇晃以充分混合,并在离心机中以12000rpm离心10分钟得到量子点沉淀物,去除上清液,加入10mL正己烷重新分散,可以得到FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=7%)溶胶钙钛矿量子点。FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=7%)量子点发光光谱(从1240/发光谱峰波长位置可得此量子点带宽度E<sub>g</sub>为1.56eV)及X射线衍射(XRD)谱见图4及图5。FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=7%)量子点样品透射电镜及元素分析见图6,及装在玻璃瓶中的照片见图7。图6可见量子点尺寸约15nm左右。

[0075] 4) Cr/Au叉指电极的制备:利用丙酮,异丙醇,乙醇,二次水清洗200nm-SiO<sub>2</sub>/Si衬底,N<sub>2</sub>吹扫干燥,之后光刻叉指电极的图案。再利用磁控溅射方法沉积Cr/Au(5/40nm)得到叉指电极。其中电极之间的通道长度为4μm,宽度为1mm。在尺寸为0.1mm<sup>2</sup>的器件中,总通道面积为0.05mm<sup>2</sup>。制备好的叉指电极在O<sub>2</sub>等离子体处理15min后以备后续使用。

[0076] 5) 量子点紫外光探测器的制备:将商业购买的TiO<sub>2</sub>匀浆通过加入乙醇方法稀释4倍(质量比为1:4)制备TiO<sub>2</sub>旋涂液。利用旋涂机将0.2mL TiO<sub>2</sub>旋涂液以2000rpm速度旋涂30s在叉指电极上形成介孔TiO<sub>2</sub>薄膜,其厚度为300nm。然后将制备好的m-TiO<sub>2</sub>薄膜放置于管式炉中500℃退火30min。之后直接将m-TiO<sub>2</sub>/电极放入FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=7%)溶胶钙钛矿量子点中敏化3天,最后得到FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=7%)量子点紫外光探测器。

[0077] 6) 光电流IQE根据如下计算公式获得

$$[0078] \quad IQE = \frac{I_{ph}}{P_o \eta_{ab}} \frac{hc}{e\lambda} = \frac{I_{ph}}{P_o(1 - 10^{-A})} \frac{hc}{e\lambda}$$

[0079] 其中h为普朗克常数( $h=6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ),e为电子常数( $e=1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ ),λ为入射光的波长(nm),I<sub>ph</sub>为器件光电流(光照下器件电流减去无光照黑暗环境下光电流,见图8),P<sub>o</sub>为入射光功率,η<sub>ab</sub>是器件内量子点对光的吸收效率,A是器件中光敏材料的吸光度(图9)。

[0080] 7) 光电性能测试:利用单色光源+探针台对量子点紫外光探测器进行光电性能测试,其中单色光是由汞灯光源通过不同波长的滤光片(254nm,310nm,365nm,405nm,435nm,490nm)产生,探针台采样2根Au探针和4200吉利时数据记录器构成。光电流内量子效率IQE如图10所示,254nm(4.88eV)下,IQE达117%。

[0081] 实施例3

[0082] 1) 脒丙酸前体溶液(FA-PA)制备:利用丙酮,异丙醇,乙醇,二次水清洗一个25ml圆底烧瓶,氮气吹干,80℃下烘干1h后冷却待用。在通风橱中称量0.13g醋酸甲脒和2.5mL丙酸于25mL圆底烧瓶中混合,在N<sub>2</sub>氛围下加热到80℃保持30min。完全溶解后,将温度降到75℃并保持在在该温度以备后续使用。

[0083] 2) 碘化锡铅溶液(PbI<sub>2</sub>-SnI<sub>2</sub>)制备:利用丙酮,异丙醇,乙醇,二次水清洗一个25ml三底烧瓶,氮气吹干,80℃下烘干1h后冷却待用。在手套箱中称量0.086g PbI<sub>2</sub>,0.043g SnI<sub>2</sub>和5mL ODE于25mL三底烧瓶中混合,在真空下加热到120℃下干燥1h。之后在N<sub>2</sub>氛围下,利用



注射器将混合的1mL OA和0.55mL OLA溶液注入上述溶液中。完全溶解后保持在该温度以备后续使用。

[0084] 3) FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=11%) 钙钛矿量子点量子点制备: 利用注射器取1mL FA-PA溶液迅速注射到PbI<sub>2</sub>-SnI<sub>2</sub>溶液中, 并立即置于冰-水浴(0℃)中冷却得到到FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=11%) 量子点粗溶液。在手套箱中, 将MeOAc溶液加到FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=11%) 量子点粗溶液中(体积比1:1), 反复摇晃以充分混合, 并在离心机中以12000rpm离心10分钟得到量子点沉淀物, 去除上清液, 加入10mL正己烷重新分散, 可以得到FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=11%) 溶胶钙钛矿量子点。FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=11%) 量子点发光光谱(从1240/发光谱峰波长位置可得量子点带宽度E<sub>g</sub>为1.55eV)及X射线衍射(XRD)谱见图4及图5。

[0085] 4) Cr/Au叉指电极的制备: 利用丙酮, 异丙醇, 乙醇, 二次水清洗200nm-SiO<sub>2</sub>/Si衬底, N<sub>2</sub>吹扫干燥, 之后光刻叉指电极的图案。再利用磁控溅射方法沉积Cr/Au (5/40nm) 得到叉指电极。其中电极之间的通道长度为4μm, 宽度为1mm。在尺寸为0.1mm<sup>2</sup>的器件中, 总通道面积为0.05mm<sup>2</sup>。制备好的叉指电极在O<sub>2</sub>等离子体处理15min后以备后续使用。

[0086] 5) 量子点紫外光探测器的制备: 将商业购买的TiO<sub>2</sub>匀浆通过加入乙醇方法稀释4倍(质量比为1:4) 制备TiO<sub>2</sub>旋涂液。利用旋涂机将0.2mL TiO<sub>2</sub>旋涂液以2000rpm速度旋涂30s在叉指电极上形成介孔TiO<sub>2</sub> (m-TiO<sub>2</sub>) 薄膜, 其厚度为300nm。然后将制备好的m-TiO<sub>2</sub>薄膜放置于管式炉中500℃退火30min。之后直接将m-TiO<sub>2</sub>/电极放入FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=11%) 溶胶钙钛矿量子点中敏化3天, 最后得到FAPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (x=11%) 量子点紫外光探测器。

[0087] 6) 光电流IQE根据如下计算公式获得

$$[0088] \quad IQE = \frac{I_{ph}}{P_o \eta_{ab}} \frac{hc}{e\lambda} = \frac{I_{ph}}{P_o(1 - 10^{-A})} \frac{hc}{e\lambda}$$

[0089] 其中h为普朗克常数 ( $h=6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ), e为电子常数 ( $e=1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ ), λ为入射光的波长(nm), I<sub>ph</sub>为器件光电流(光照下器件电流减去无光照黑暗环境下光电流), P<sub>o</sub>为入射光功率, η<sub>ab</sub>是器件内量子点对光的吸收效率, A是器件中光敏材料的吸光度(如图9所示)。

[0090] 7) 光电性能测试: 利用单色光源+探针台对量子点紫外光探测器进行光电性能测试, 其中单色光是由汞灯光源通过不同波长的滤光片(254nm, 310nm, 365nm, 405nm, 435nm, 490nm)产生, 探针台采样2根Au探针和4200吉利时数据记录器构成。光电流内量子效率IQE如图10所示, 254nm(4.88eV)下, IQE达99%。

[0091] 应当理解的是, 本发明的应用不限于上述的举例, 对本领域普通技术人员来说, 可以根据上述说明加以改进或变换, 所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

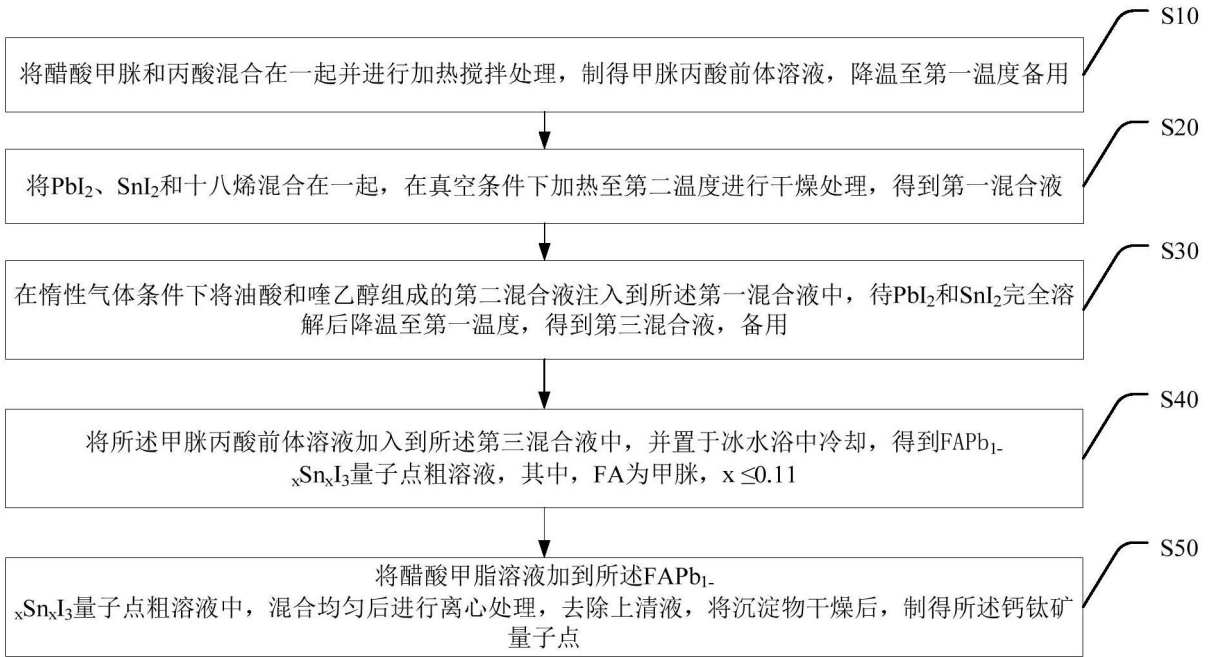


图1

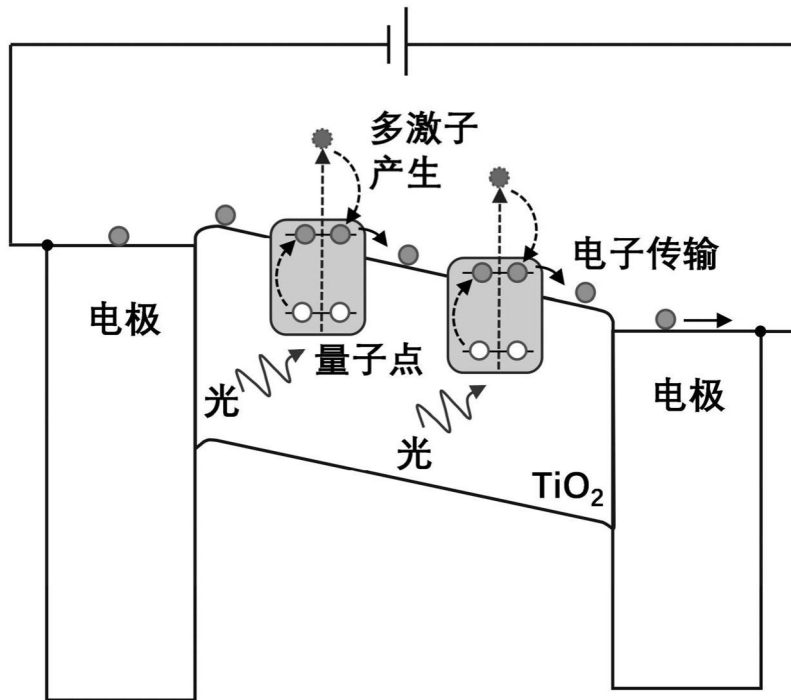


图2

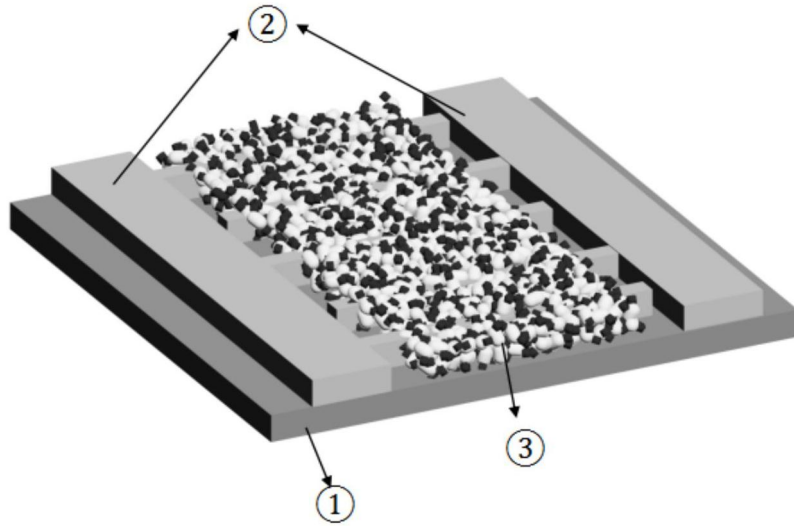


图3

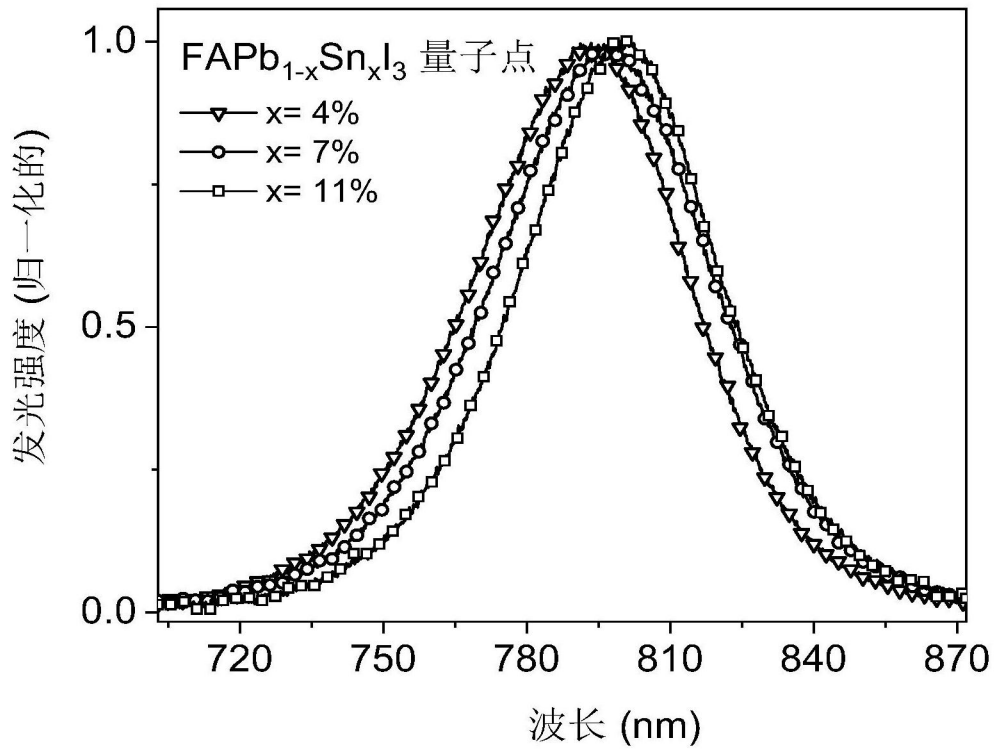


图4

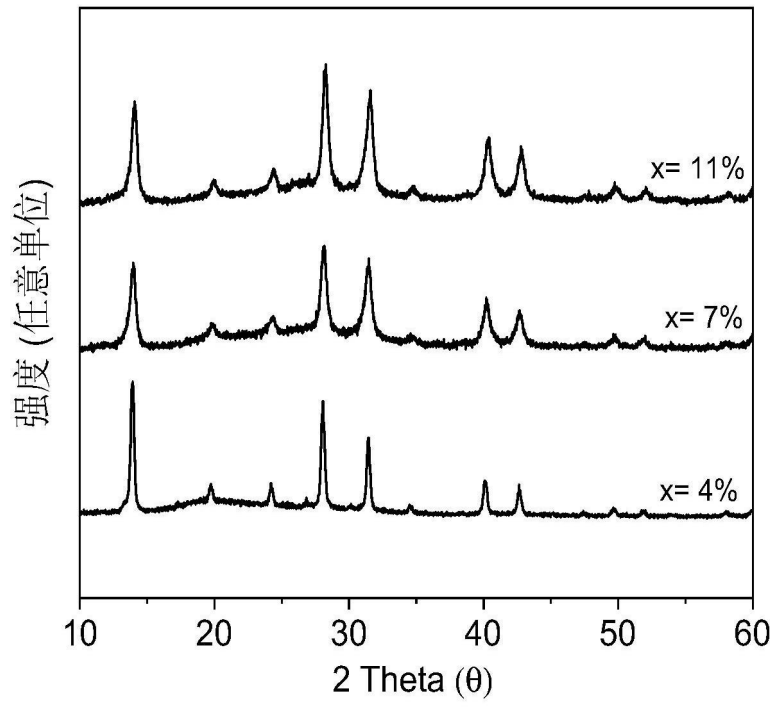


图5

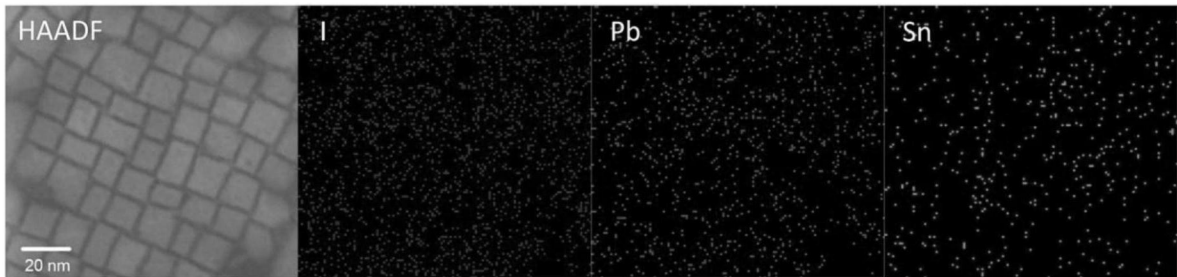


图6



图7

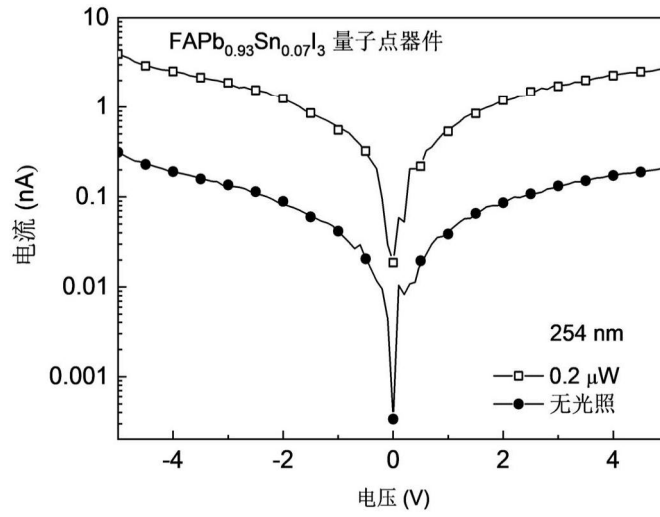


图8

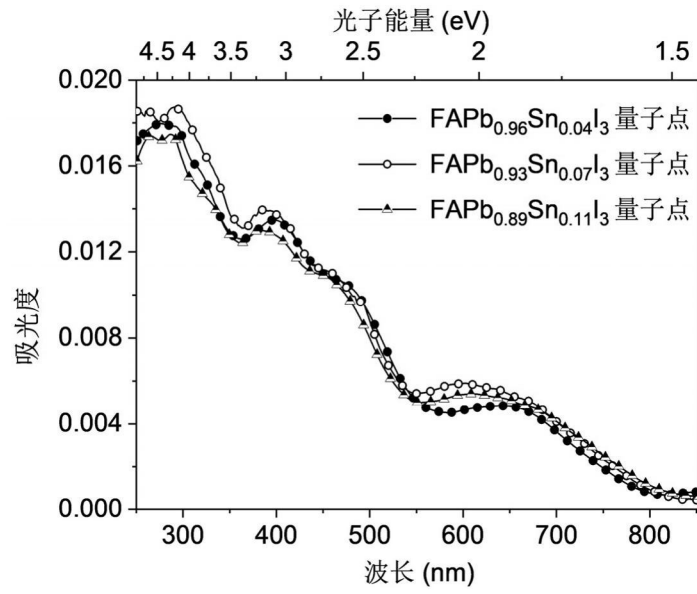


图9

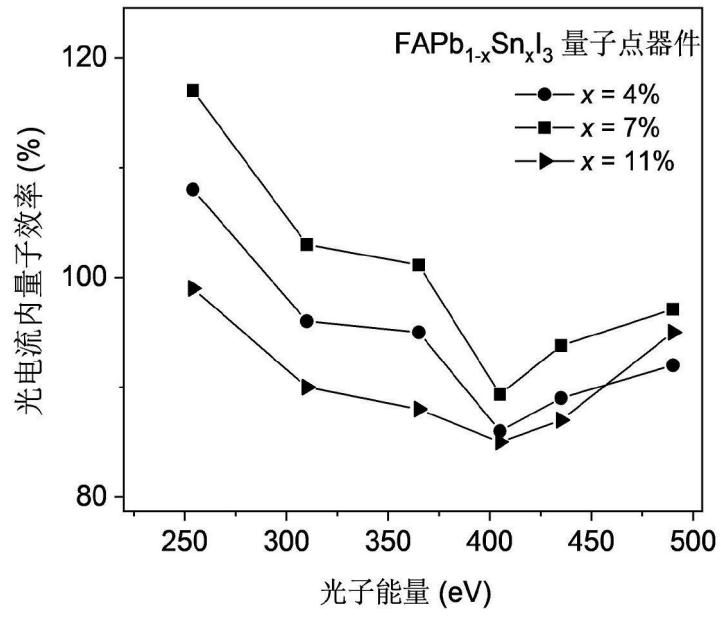


图10