

激光与光电子学进展

自供能 Bi₂O₂Se/TiO₂ 异质结紫外探测器的制备与光电探测性能

张翔宇, 陈雨田, 曾值, 张冰珂, 赵晨晨, 任帅, 容萍, 高世勇, 王东博, 矫淑杰, 王金忠*

哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要 采用一步水热法合成了不同质量分数的 Bi₂O₂Se/TiO₂ 异质结构, 对其进行了 X 射线衍射、扫描电子显微镜和透射电子显微镜表征, 并基于 Bi₂O₂Se/TiO₂ 异质结制备了紫外探测器。实验结果表明: 在 365 nm 紫外光的照射下, Bi₂O₂Se 的质量分数为 60% 时, Bi₂O₂Se/TiO₂ 异质结探测器的光电探测性能最好, 光电流高于 Bi₂O₂Se 探测器, 是 TiO₂ 探测器的 7 倍; 响应时间约为 30 ms, 是 TiO₂ 探测器的 1/6。Bi₂O₂Se/TiO₂ 异质结探测器的响应度和探测率分别为 10⁻³ A/W、1.08×10⁷ cm²·Hz^{1/2}/W, 均比 TiO₂ 探测器高一个数量级, 原因是 Bi₂O₂Se 与 TiO₂ 复合形成的异质结促进了光生电子和空穴的分离。

关键词 探测器; Bi₂O₂Se/TiO₂ 异质结; 水热法; 自供能; 紫外探测器; 光电探测性能

中图分类号 TN36

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1104001

Preparation and Photodetection Performance of Self-Powered Bi₂O₂Se/TiO₂ Heterojunction Ultraviolet Detectors

Zhang Xiangyu, Chen Yutian, Zeng Zhi, Zhang Bingke, Zhao Chenchen, Ren Shuai, Rong Ping, Gao Shiyong, Wang Dongbo, Jiao Shujie, Wang Jinzhong*

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China

Abstract In this paper, Bi₂O₂Se/TiO₂ heterostructures different mass fractions were synthesized by one-step hydrothermal method and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, and the ultraviolet detector based on Bi₂O₂Se/TiO₂ heterojunction was prepared. The experimental results show that the photodetection performance of Bi₂O₂Se/TiO₂ heterojunction detector is the best when the mass fraction of Bi₂O₂Se is 60% under 365 nm ultraviolet light. The photocurrent of Bi₂O₂Se/TiO₂ heterojunction is 7 times that of TiO₂ detector and higher than that of Bi₂O₂Se detector. The response time is about 30 ms, which is 1/6 of that of TiO₂ detector. The responsivity and detectivity are 10⁻³ A/W and 1.08×10⁷ cm²·Hz^{1/2}/W, respectively, which are also one order of magnitude higher than that of TiO₂ detector. This is mainly because the heterojunction formed by the combination of Bi₂O₂Se and TiO₂ promotes the separation of photogenerated electrons and holes.

Key words detectors; Bi₂O₂Se/TiO₂ heterojunction; hydrothermal method; self-powered; ultraviolet detectors; photodetection performance

收稿日期: 2021-08-18; 修回日期: 2021-09-11; 录用日期: 2021-09-17

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFA0705201)

通信作者: *jinzhong_hit.edu.cn

1 引言

随着半导体器件的不断革新,紫外(UV)探测器逐渐得到了人们的广泛关注,在通讯、传感、火焰探测、臭氧层监控、生物化学等领域发挥着重要作用^[1-4]。TiO₂作为一种宽带隙金属氧化物半导体(禁带宽度为 3.2 eV),其截止波长在 387 nm 左右,可用于紫外探测。

目前,TiO₂光电探测器的响应速度普遍较低。方向明等^[5]采用牺牲模板法制备了自供能 TiO₂纳米管紫外探测器,其上升时间和下降时间分别为 0.33 s 和 0.38 s。基于 In₂O₃/TiO₂异质结的紫外探测器响应时间为 0.3 s^[6],较低的响应速度制约了 TiO₂光电探测器的进一步发展和应用。采用元素掺杂、表面修饰以及构建异质结构等方式可以有效提高光电探测器的性能,其中,应用最广泛的方法是构建异质结构^[7-8]。内建电场的存在能使光生电子空穴对快速分离,缩短 TiO₂光电探测器的响应时间,提高其紫外探测能力。铋基氧硫属半导体化合物 Bi₂O₂Se 具有优异的电子和光电子特性以及带隙窄(Bi₂O₂Se 体材料的禁带宽度为 0.85 eV)、迁移率高、环境稳定性好和带隙可调谐等特性^[9-11],在光电探测器领域具有广泛的应用前景,近年来得到了人们的广泛关注。

本文设计了一种基于 Bi₂O₂Se/TiO₂(BT)异质结的紫外探测器。首先,采用一步水热法制备了含有不同质量分数(20%~60%)Bi₂O₂Se 的 BT 异质结。然后,采用 X 射线衍射仪(XRD)对制备样品的晶体结构进行表征,采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)分析了 BT 异质结的生长过程。最后,基于 BT 异质结制备了紫外探测器,在 365 nm 紫外光照射下,通过 Keithley 2400 对器件的探测性能进行测试,并通过能带图解释了载流子在异质结表面的转移机制。

2 实验环境

2.1 Bi₂O₂Se/TiO₂异质结的制备

首先,将 2 mmol 的 Bi(NO₃)₃·5H₂O、9 g 的混合盐(LiNO₃与 KNO₃的摩尔比为 1:1.35)放入烧杯 A 中溶于 10 mol 去离子水并充分搅拌 0.5 h;将 1 mmol 的 Se 粉、4 mL 的水合肼、1 g 的 NaOH 及 10 mL 去离子水放入烧杯 B 中,超声处理直至溶液变成橙色。然后,将橙色溶液转移到烧杯 A 中并加

入一定质量的纳米 TiO₂颗粒继续搅拌 2 h;搅拌完成后,将混合溶液转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 200 °C 下保温 24 h;自然冷却到室温,将所得产物用去离子水和无水乙醇离心洗涤。最后,在 80 °C 下干燥 6 h。根据 Bi₂O₂Se 在异质结中的质量分数将制备的样品分别命名为 20%-BT、40%-BT、60%-BT。

2.2 器件制备

以旋涂 BT 复合样品的 FTO 导电玻璃(掺杂氟的 SnO₂透明导电玻璃)作为光阳极,以铂电极作为对电极,采用热压方式用热封膜将光阳极和对电极进行封装,然后注入聚硫电解质并密封。电解质的配置方法:将 0.64 g 的 S 单质、4.8 g 的 Na₂S 和 0.15 g KCl 溶于 10 mL 水和甲醇的混合溶液(水和甲醇的体积比为 3:7)中搅拌均匀。

2.3 表征测试

利用 XRD(X'PertProMPD)、SEM(SUPRA55)和 TEM(Tecnai G2 F30)研究样品的晶体结构和形貌,用 Keithley 2400 数字源表测试制备器件的光电性能。

3 实验结果与讨论

BT 异质结的 XRD 表征如图 1 所示,其中,2θ 为衍射角。异质结中 Bi₂O₂Se 的 XRD 峰与四方相 Bi₂O₂Se 相匹配(PDF#73-1316,PDF 为 Powder Diffraction File),TiO₂的 XRD 峰与标准卡片 PDF#21-1272 一致^[12-14]。随着异质结中 Bi₂O₂Se 含量的增加,TiO₂的特征峰强度逐渐减弱,而 Bi₂O₂Se 衍射峰的强度则逐渐增强,这表明 BT 异质结制备成功。

图 2 为 TiO₂和不同比例 BT 异质结的 SEM 图

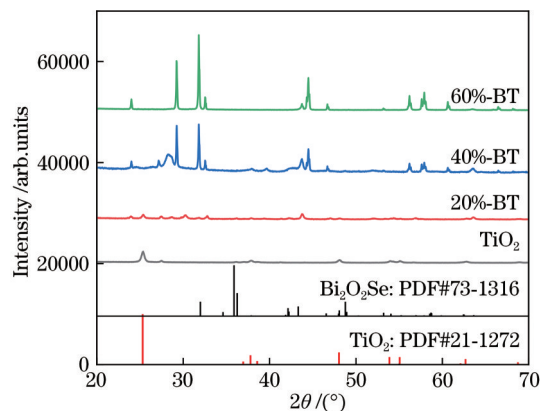


图 1 不同质量分数 BT 异质结的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of BT heterojunctions with different mass fractions

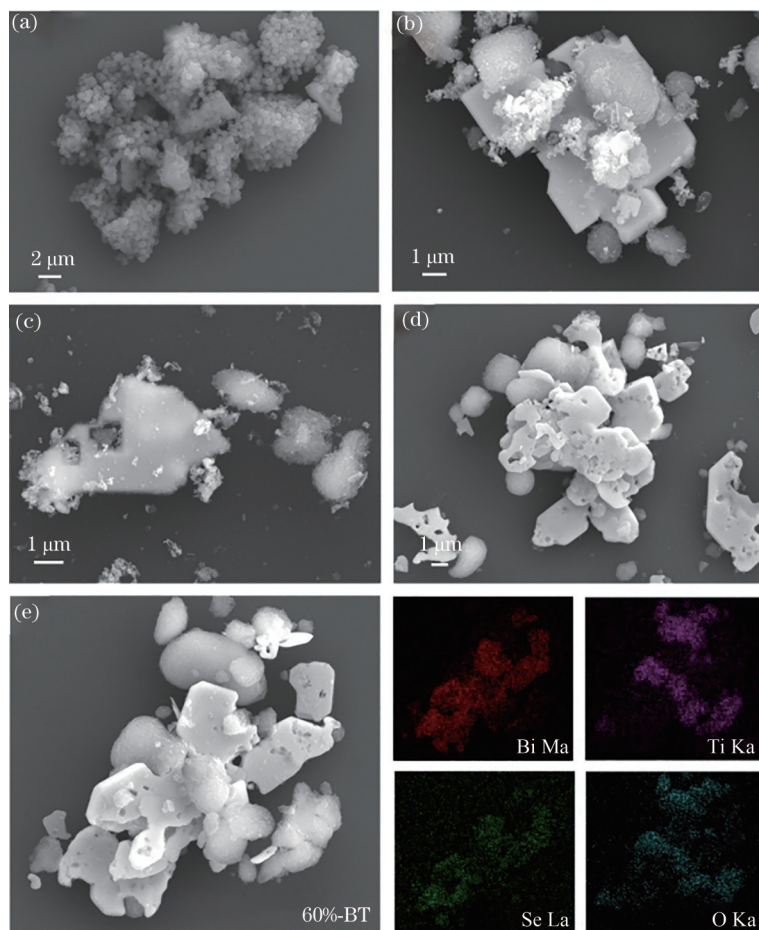


图2 不同结构的形貌图。(a) TiO_2 的SEM图像;(b) 20%-BT的SEM图像;(c) 40%-BT的SEM图像;(d) 60%-BT的SEM图像;(e) 60%-BT的EDS图像

Fig. 2 Topography of different structures. (a) SEM image of TiO_2 ; (b) SEM image of 20%-BT; (c) SEM image of 40%-BT; (d) SEM image of 60%-BT; (e) EDS image of 60%-BT

像。图2(a)为 TiO_2 的SEM图像,可以发现, TiO_2 纳米颗粒团聚在一起。图2(b)~图2(d)分别为20%-BT、40%-BT、60%-BT的SEM图像,可以发现:生成的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ 呈片状结构,细小的 TiO_2 纳米颗粒附着在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ 片上;随着复合样品中 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ 的增多,片状结构逐渐增多,且 TiO_2 纳米颗粒的团聚程度减弱,更加分散。图2(e)为60%-BT的EDS图像,可以清楚地辨别 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ 和 TiO_2 的分布位置和均匀性。其中,元素Bi和Se的分布位置对应片状 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$,元素Ti的分布位置对应 TiO_2 团簇,而O元素则均匀分布在两种材料中。

为了进一步研究BT异质结的微观形貌和结合方式,利用TEM对20%-BT异质结进行表征,不同标尺下20%-BT的明场像如图3(a)~图3(c)所示。可以发现,许多 TiO_2 小颗粒附着在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ 片周围,其平均直径约为20 nm。图3(d)为20%-BT异质结的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像,其中,

TiO_2 颗粒上的晶格条纹间距为0.189 nm,对应锐钛矿相 TiO_2 的(200)晶面; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ 的晶格条纹间距为0.281 nm,符合 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ (103)晶面的特征。

为了研究合成材料的光电性能,制备了基于 TiO_2 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ 以及不同比例BT异质结的光电探测器,并在波长为365 nm的紫外光下进行光电性能测试,结果如图4所示。图4(a)为 TiO_2 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ 以及不同比例BT异质结的电流-时间(I - T)特性曲线,可以发现,光照后, TiO_2 探测器的光电流达到2 μA 。加入 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ 后BT异质结紫外探测器的光电流增大,当 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ 的质量分数为60%时,BT异质结探测器的光电流达到最大值,为13.7 μA ,是 TiO_2 探测器光电流的7倍。这表明 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Se}$ 与 TiO_2 所形成的异质结构可提高 TiO_2 探测器的光电性能。

响应时间是评估光电探测器性能的一个关键参数。从样品的 I - T 特性曲线中可以得到 TiO_2 与60%-BT的响应时间。 TiO_2 样品的上升时间与下

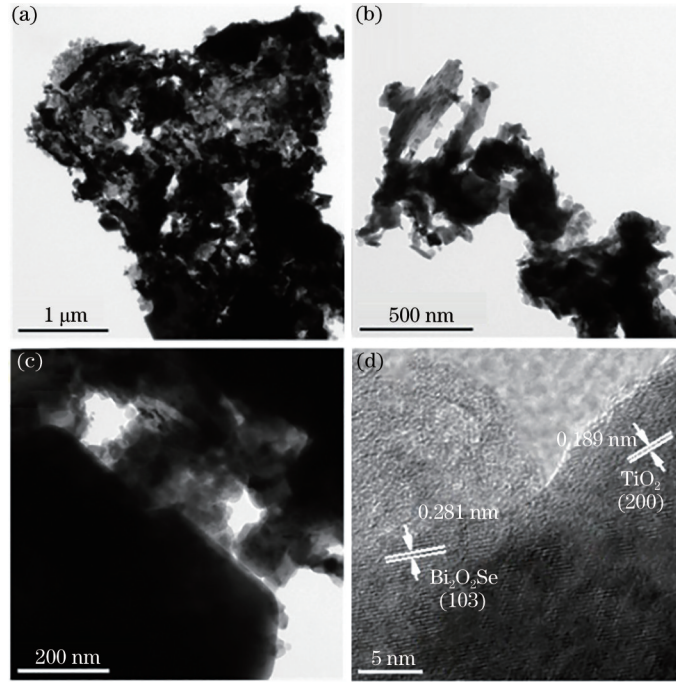


图 3 20%-BT 的 TEM 图像。(a)~(c)明场像；(d) HRTEM 图像

Fig. 3 TEM images of 20%-BT. (a)-(c) Bright field images; (d) HRTEM image

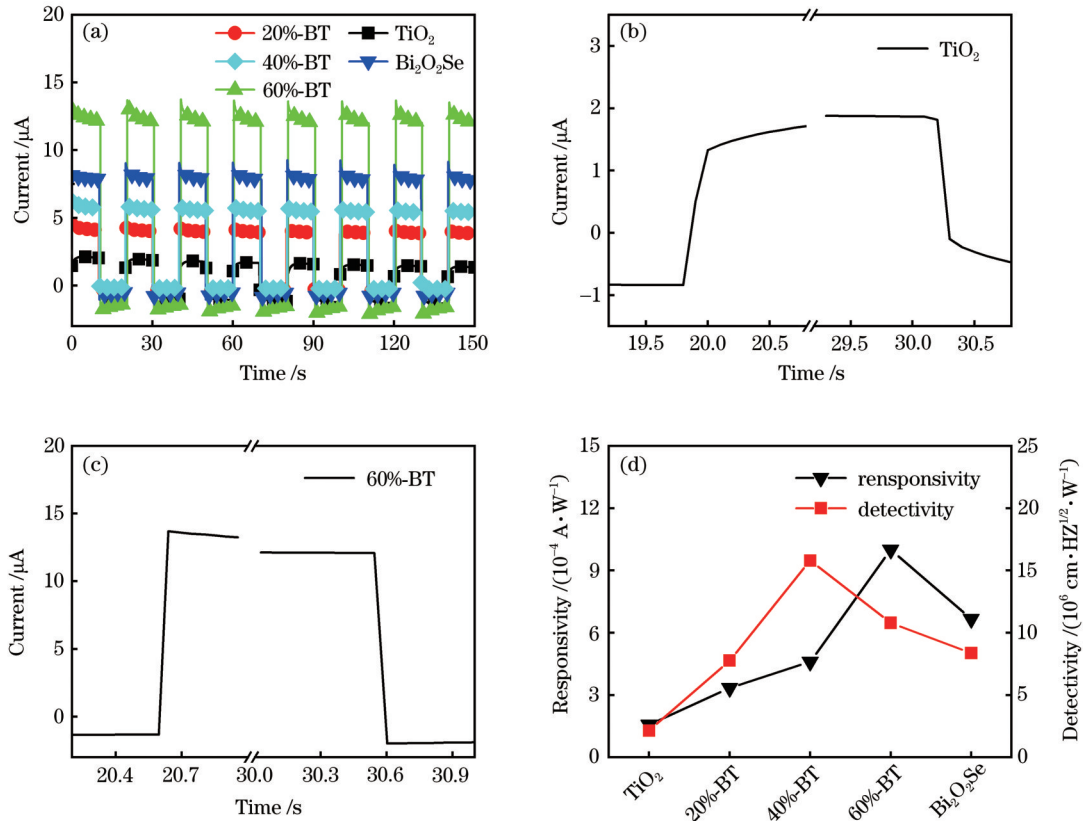


图 4 不同探测器的光电探测性能。(a) I - T 特性曲线；(b) TiO_2 探测器的响应时间；(c) 60%-BT 探测器的响应时间；(d) 响应度和探测率

Fig. 4 Photodetection performance of different detectors. (a) I - T characteristic curve; (b) response time of TiO_2 detector; (c) response time of 60%-BT detector; (d) responsivity and detection rate

降时间均在 200 ms 左右,而 60%-BT 的上升时间和下降时间分别为 28 ms 和 31 ms;相比 TiO₂ 样品,BT 异质结的响应速度有显著提高。

光响应度 R 与探测率 D^* 也是光探测器最重要的参数之一^[9,15],可表示为

$$R = I_{ph}/PS, \quad (1)$$

$$D^* = RS^{1/2}/(2eI_{dark})^{1/2}, \quad (2)$$

式中, I_{ph} 为光电流, I_{dark} 为暗电流, P 为光强, S 为有效面积, e 为电荷。从图 4(d) 可以发现:随着 Bi₂O₂Se 在 BT 异质结中质量分数的增加,响应度和探测率都是先增大后减小,响应度在 60%-BT 样品中最大,而探测率在 40%-BT 样品中最大;无论是响应度还是探测率,BT 异质结的测试结果均比 TiO₂ 高一个数量级,这表明 BT 异质结的光电性能明显优于 TiO₂ 样品。

BT 异质结对光电性能的优化机理可以通过研究异质结的能带结构得到。由文献[6,16]可知,锐钛矿相 TiO₂ 的能量带隙为 3.2 eV,体材料 Bi₂O₂Se 的能量带隙为 0.85 eV。TiO₂ 与 Bi₂O₂Se 的导带与价带的能量位置^[17-18]可表示为

$$E_{CB} = \chi - E^e - \frac{1}{2}E_g, \quad (3)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g, \quad (4)$$

式中, E_{CB} 为导带底位置, E_{VB} 为价带顶位置, E^e 为氢的标准电极电位(4.5 eV), E_g 为半导体带隙能。 χ 为样品的绝对电负性^[14],可表示为

$$\chi = [\chi_A^a, \chi_B^b, \chi_C^c]^{1/(a+b+c)}, \quad (5)$$

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + E_a), \quad (6)$$

式中, a, b, c 分别为半导体化合物 A、B、C 的原子个数, χ_M 为单个原子的 Mulliken 电负性, I 和 E_a 分别为原子的第一电离能和电子亲和能。

Ti、Bi、Se、O 元素的第一电离能、电子亲和能以及单个原子的 Mulliken 电负性如表 1 所示。通过表 1 中的参数可以计算出 TiO₂ 与 Bi₂O₂Se 的绝对电负性,结合氢的标准电极电位 E^e 和每种材料的带隙 E_g 就能得到 TiO₂ 与 Bi₂O₂Se 导带与价带的位置,如表 2 所示。

根据 BT 异质结的能级相对位置可以定性分析 Bi₂O₂Se/TiO₂ 异质结构的优化机理,BT 异质结的能级相对位置如图 5 所示。其中, E_F 为费米能级。可以发现,TiO₂ 的导带在 Bi₂O₂Se 的导带之上,而 TiO₂ 的价带位于 Bi₂O₂Se 的价带下,从而构成了 I 型异质结。当紫外光照射到样品表面时,样品中会产生

表 1 各负性原子的第一电离能、电子亲和能和 Mulliken 电负性

Table 1 First ionization energy, electron affinity energy and Mulliken electronegativity of each atom unit: eV

Atomic	First ionization energy	Electron affinity energy	Mulliken electronegativity
Bi	7.286	0.942	4.114
Se	9.752	2.201	5.887
O	13.618	1.461	7.540
Ti	6.828	0.088	3.458

表 2 Bi₂O₂Se 与 TiO₂ 的绝对电负性及能带结构参数

Table 2 Absolute electronegativity and band structure parameters of Bi₂O₂Se and TiO₂ unit: eV

Material	Absolute electronegativity	E_g	E_{VB}	E_{CB}
Bi ₂ O ₂ Se	5.632	0.850	1.557	0.707
TiO ₂	5.815	3.200	2.915	-0.285

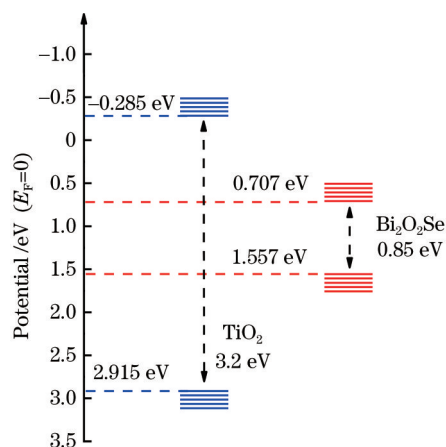


图 5 BT 异质结的能级结构示意图

Fig. 5 Schematic diagram of energy level structure of BT heterojunction

电子空穴对,对于存在 BT 异质结的样品,TiO₂ 中的光生电子在理论上可以从 TiO₂ 的导带迁移到 Bi₂O₂Se 的导带上,从而促进电荷分离,并提高 TiO₂ 的光电性能。

4 结 论

采用一步水热法成功制备出 BT 异质结构,并通过 XRD、SEM、EDS 和 TEM 对该结构进行了表征。光电性能测试表明:在 365 nm 紫外光的照射下,基于 60%-BT 制备的器件探测性能最好,其光电流是 TiO₂ 探测器的 7 倍,同时也高于 Bi₂O₂Se 探测器;60%-BT 的响应时间在 30 ms 左右,相对于 TiO₂ 探测器的响应时间(200 ms)有大大缩短,且 60%-BT

的响应度 R 和探测率 D^* 均比 TiO_2 高出一个数量级。原因是 BT 异质结构在光照下能够促进光生电子和空穴的分离, 大大提高 TiO_2 样品的光电探测性能。

参 考 文 献

- [1] Ji L W, Water W, Hsiao Y J, et al. TiO_2 -based ultraviolet photodetectors[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2013, 143(1): 65-70.
- [2] Liu Z C, Ao J P, Li F N, et al. Photoelectrical characteristics of ultra thin TiO_2 /diamond photodetector [J]. *Materials Letters*, 2017, 188: 52-54.
- [3] Zhou C, Wang X H, Kuang X L, et al. High performance flexible ultraviolet photodetectors based on TiO_2 /graphene hybrid for irradiation monitoring applications[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2016, 26(7): 075003.
- [4] 王江, 罗林保. 基于氧化镓日盲紫外光电探测器的研究进展[J]. *中国激光*, 2021, 48(11): 1100001.
Wang J, Luo L B. Advances in Ga_2O_3 -based solar-blind ultraviolet photodetectors[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(11): 1100001.
- [5] 方向明, 范怀云, 高世勇, 等. ZnO 纳米棒的制备及紫外探测性能[J]. *发光学报*, 2018, 39(3): 369-374.
Fang X M, Fan H Y, Gao S Y, et al. Fabrication and ultraviolet detection of ZnO nanorods[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2018, 39(3): 369-374.
- [6] Moudgil A, Sharma K K, Das S. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ heterostructure for highly responsive low-noise ultraviolet photodetector[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2020, 67(1): 166-172.
- [7] 陈红云, 鲁玉, 李辰, 等. 多层 $\text{PtSe}_2/\text{TiO}_2$ 纳米棒肖特基结紫外光电探测器[J]. *光学学报*, 2020, 40(20): 2025001.
Chen H Y, Lu Y, Li C, et al. Multilayer $\text{PtSe}_2/\text{TiO}_2$ NRs Schottky junction for UV photodetector [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(20): 2025001.
- [8] 姚杰, 缪鑫, 王帅, 等. 高响应度光电检测器件石墨烯- MoS_2 垂直异质结的制备[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(15): 1516024.
Yao J, Miao X, Wang S, et al. Preparation of graphene- MoS_2 vertical heterojunction for high-responsivity photodetectors[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(15): 1516024.
- [9] Fu Q D, Zhu C, Zhao X X, et al. Ultrasensitive 2D $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ phototransistors on silicon substrates[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(1): 1804945.
- [10] Tian X L, Luo H Y, Wei R F, et al. An ultrabroadband mid-infrared pulsed optical switch employing solution-processed bismuth oxyselenide [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(31): 1801021.
- [11] Yin J B, Tan Z J, Hong H, et al. Ultrafast and highly sensitive infrared photodetectors based on two-dimensional oxyselenide crystals[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3311.
- [12] Ding D, Jiang Z, Ji D, et al. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ as a novel co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125931.
- [13] Li M Q, Dang L Y, Wang G G, et al. Bismuth oxychalcogenide nanosheet: facile synthesis, characterization, and photodetector application[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5(7): 2000180.
- [14] Sun Y, Ye S, Zhang J, et al. Lithium nitrate-assisted hydrothermal synthesis of ultrathin $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ nanosheets and their photoelectrochemical performance [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(42): 14711-14717.
- [15] Yang H, Chen W, Zheng X M, et al. Near-infrared photoelectric properties of multilayer $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ nanofilms [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2019, 14(1): 371.
- [16] Chen C, Wang M X, Wu J X, et al. Electronic structures and unusually robust bandgap in an ultrahigh-mobility layered oxide semiconductor, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ [J]. *Science Advances*, 2018, 4(9): eaat8355.
- [17] Habibi-Yangjeh A, Shekofteh-Gohari M. Novel magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{NiWO}_4$ nanocomposites: enhanced visible-light photocatalytic performance through p-n heterojunctions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 184: 334-346.
- [18] Morrison S R. *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*[M]. New York: Plenum Press, 1980.