

# 多层 PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米棒肖特基结紫外光电探测器

陈红云, 鲁玉, 李辰, 赵兴远, 张秀星, 张致翔, 罗林保\*

合肥工业大学电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230601

**摘要** 提出一种基于多层 PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米棒(NR)阵列的肖特基结紫外光电探测器。多层 PtSe<sub>2</sub> 薄膜和 TiO<sub>2</sub> NRs 分别由化学气相沉积法和水热法制备,通过湿转移法,即可获得具有上下结构的多层 PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> NRs 肖特基结器件。光电测试结果表明,所设计的器件对波长为 365 nm 的紫外光具有较明显的响应,开关比高达  $5.5 \times 10^4$ , 响应度和比探测率分别可达 57 mA/W 和  $8.36 \times 10^{11}$  Jones。此外,器件在空气环境中非常稳定,在空气中放置 5 周后,光电流基本没有下降。最后,对单个器件的图像传感特性进行研究,结果表明,PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 探测器可用作图像传感器,能对简单的紫外图形进行成像。

**关键词** 光电子学; 紫外光电探测器; TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列; PtSe<sub>2</sub> 薄膜; 图像传感器

中图分类号 O472.8

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.2025001

## Multilayer PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> NRs Schottky Junction for UV Photodetector

Chen Hongyun, Lu Yu, Li Chen, Zhao Xingyuan, Zhang Xiuxing,  
Zhang Zhixiang, Luo Linbao\*

School of Electronic Science & Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230601, China

**Abstract** Herein, a Schottky junction UV photodetector based on multilayer PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanorod (NR) arrays is proposed. The multilayer PtSe<sub>2</sub> film and TiO<sub>2</sub> NRs are synthesized using chemical vapor deposition and hydrothermal methods, respectively. The wet transfer method is used to fabricate the multilayer PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> NRs Schottky junction device with upper and lower structures. Photoelectric measurement results show that the designed device exhibits a high sensitivity to 365-nm UV light. The switch ratio of the device can reach as high as  $5.5 \times 10^4$ , the responsivity and specific detectivity are 57 mA/W and  $8.36 \times 10^{11}$  Jones, respectively. Moreover, the device shows a good stability and the photocurrent remains nearly unchanged after storage in air for 5 weeks. Finally, the image sensing characteristics of a single device are investigated, which confirm that the PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photodetector can be used as an image sensor to achieve simple UV pattern imaging.

**Key words** optoelectronics; ultraviolet photodetector; TiO<sub>2</sub> nanorod array; PtSe<sub>2</sub> film; image sensor

**OCIS codes** 250.0040; 160.6000; 110.2970

## 1 引 言

二维过渡金属硫化物由于具有较高的载流子迁移率、可调的带隙宽度及优异的稳定性,被广泛用于太阳能电池<sup>[1]</sup>、光电探测器<sup>[2-3]</sup>及场效应晶体管<sup>[4]</sup>等光电子器件中。值得一提的是,由于光电探测器在军事和民用等领域具有重要应用价值,关于这种类型光电子器件的研究尤其引人注目。迄今为止,基于 MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub> 及 WSe<sub>2</sub> 等材料的光电探测器已经被广泛报道。而 PtSe<sub>2</sub> 是一种最新发现的 10 族二维层状过渡金属硫化物,通过对层数和材料

内缺陷进行有效调控可实现由半导体到半金属的转变,这一优异特性使得 PtSe<sub>2</sub> 在光电探测器领域有着巨大的应用潜力。在 PtSe<sub>2</sub> 研究方面,目前主要聚焦于材料的合成和物性的表征,而关于其应用在光电探测器中的研究鲜有报道。Zeng 等<sup>[5]</sup>报道了基于 PtSe<sub>2</sub>/GaAs 的自驱动高灵敏探测器,这种探测器可在 0 V 电压下工作,此外,它还具有宽光谱响应,波长可覆盖深紫外至近红外。在 808 nm 波长的光照下,器件的开关比和响应度分别可达  $3 \times 10^4$  和 262 mA/W。Wang 等<sup>[6]</sup>制备了一款基于 PtSe<sub>2</sub>/Ge 的光电探测器,该器件通过将 PtSe<sub>2</sub> 薄膜直接转

收稿日期: 2020-05-19; 修回日期: 2020-06-23; 录用日期: 2020-07-06

基金项目: 国家自然科学基金(61575059,61675062,21501038)、中央高校基本科研业务费专项资金(PA2020GDKC0014)

\* E-mail: luolb@hfut.edu.cn

移到 Ge 衬底上制备得到,器件对 1550 nm 红外光的响应度和比探测率分别可达 602 mA/W 和  $6.3 \times 10^{11}$  Jones。

由于二维材料厚度较薄,对光的吸收较弱,因此在器件设计时常需要结合其他的半导体材料构成异质结型探测器。这种异质结探测器不仅能充分利用两种材料对光的吸收,而且形成的内建电场还有利于载流子的分离,提高探测器的性能。 $\text{TiO}_2$  作为一种应用广泛的宽禁带半导体材料,它非常适合紫外探测,已经有研究人员应用一维  $\text{TiO}_2$  纳米结构来制作紫外光电探测器<sup>[7]</sup>。在本论文中,结合新颖的具有半金属特性的多层  $\text{PtSe}_2$  薄膜二维材料和一维  $\text{TiO}_2$  纳米棒(NRs)阵列,设计了一种对紫外光灵敏的肖特基结光电探测器。肖特基结通常在功函数不同的金属和半导体的界面形成,具有半金属性的  $\text{PtSe}_2$  和半导体  $\text{TiO}_2$  之间形成了类似的金属-半导体界面。所设计的器件具有明显的结的特征,在  $\pm 2$  V 的偏压下,整流比为 26。为评估器件的光电性能,对响应度、比探测率及开关比等主要性能参数进行测试,并将此单个器件进一步应用于紫外图像传感。实验结果表明, $\text{PtSe}_2/\text{TiO}_2$  NRs 光电探测器在紫外光电系统中具有潜在的应用前景。

## 2 实验部分

### 2.1 $\text{TiO}_2$ NRs 的合成

$\text{TiO}_2$  NRs 通过水热法合成<sup>[8]</sup>。首先,利用丙酮、酒精、去离子水对 FTO 玻璃进行超声波清洗,以去除表面残留物;然后,将 FTO 玻璃几乎垂直地放入装有溶液的反应釜容器底部,溶液的组分为体积分数为 0.4% 的四氯化钛和体积分数为 50% 的盐酸;最后,在 180 °C 温度下反应 2 h 后,将 FTO 玻璃片取出,并在氧气气氛中于 400 °C 退火 2 h。

### 2.2 $\text{PtSe}_2$ 薄膜的合成

$\text{PtSe}_2$  薄膜是通过一种简单的硒化方法合成的<sup>[5]</sup>。首先,通过电子束蒸发法在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上沉积 10 nm 厚的 Pt 膜;然后,将此 Pt 膜放置在炉子的中间加热区域,硒粉(纯度为 99.99%)放置在炉子的上游, $\text{Ar}_2$  和  $\text{H}_2$  的混合气体(在标准条件下,气体流量为 50 mL/min)用作保护性载气;最后,设置中间加热区的温度为 450 °C,保持 1 h,可得到连续明亮的  $\text{PtSe}_2$  膜。

### 2.3 器件制备和表征

首先,将 PMMA(质量分数为 5%)旋涂于沉积在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上的  $\text{PtSe}_2$  薄膜上,于 NaOH(浓度

为 4 mol/L)溶液中静置 4 h;待  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底脱落后,将  $\text{PtSe}_2$  薄膜转移至装有去离子水的培养皿中并用去离子水多次冲洗;然后,在生长有  $\text{TiO}_2$  NRs 的一边粘帖一层薄胶带作为绝缘层,在另一边使用棉签把小部分  $\text{TiO}_2$  NRs 擦除,以露出底下的 FTO 玻璃;接着,将此生长有  $\text{TiO}_2$  NRs 的 FTO 玻璃放入去离子水中并捞出  $\text{PtSe}_2$  薄膜,即可制备具有上下结构的  $\text{PtSe}_2/\text{TiO}_2$  NRs,用丙酮去除  $\text{PtSe}_2$  薄膜表面的 PMMA;最后,将用作电极的银浆分别粘涂在  $\text{PtSe}_2$  薄膜和擦除了  $\text{TiO}_2$  NRs 的 FTO 玻璃上,获得  $\text{PtSe}_2/\text{TiO}_2$  NRs 器件。

通过场发射扫描电子显微镜(FESEM;SU8020,日立公司)、原子力显微镜(AFM;Dimension Icon,德国布鲁克公司)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM;JEM-2100F,日本电子株式会社)、具有 532 nm 激光源的拉曼光谱仪(RAMAN;HR Evolution,法国 Horiba Jobin Yvon 公司)、X 射线光电子能谱仪(XPS;ESCALAB250XI,美国赛默飞世尔公司)对材料的形貌、结构和组成进行表征。使用岛津 UV-2550 紫外可见分光光度计记录器件的吸收光谱。采用半导体表征系统(Keithley 2400 SP 2150,普林斯顿公司)对  $\text{PtSe}_2/\text{TiO}_2$  NRs 光电探测器的性能进行电学测试。测试光源为 365 nm 紫外激光二极管(M365LP1,索雷博公司)。光谱响应由配备单色仪的 Keithley 2400 通用性源表(SP 2150,普林斯顿公司)测试。

## 3 结果与分析

通过直接将多层  $\text{PtSe}_2$  薄膜转移到  $\text{TiO}_2$  NRs 阵列上,并分别在  $\text{PtSe}_2$  和 FTO 玻璃的上表面用银浆引出电极,即可得到如图 1(a)所示的器件。图 1(a)中的插图具有不同功函数的  $\text{PtSe}_2$  和  $\text{TiO}_2$  开始接触时形成的内建电场,通过该电场作用,器件能够有效分离载流子。图 1(b)和图 1(c)为水热法合成的  $\text{TiO}_2$  NRs 阵列的表面和侧面形貌,可以看出, $\text{TiO}_2$  NRs 在 FTO 上近似垂直生长,长度大约为 1  $\mu\text{m}$ ,直径为 100~200 nm。通过 X 射线衍射(XRD)分析发现,此  $\text{TiO}_2$  的三个衍射峰分别位于  $36.064^\circ$ ,  $62.875^\circ$ ,  $69.037^\circ$ ,如图 1(d)所示,这与金红石相的粉末衍射标准(JCPDS)数据(PDF # 21-1276)一致<sup>[9]</sup>。图 1(e)为直接在  $\text{SiO}_2$  上生长的多层  $\text{PtSe}_2$  薄膜的扫描电子显微镜(SEM)图像,该薄膜具有较好的连续性。由原子力显微镜测试可知,多层  $\text{PtSe}_2$  薄膜的厚度约为 33.5 nm,如图 1(f)所示。

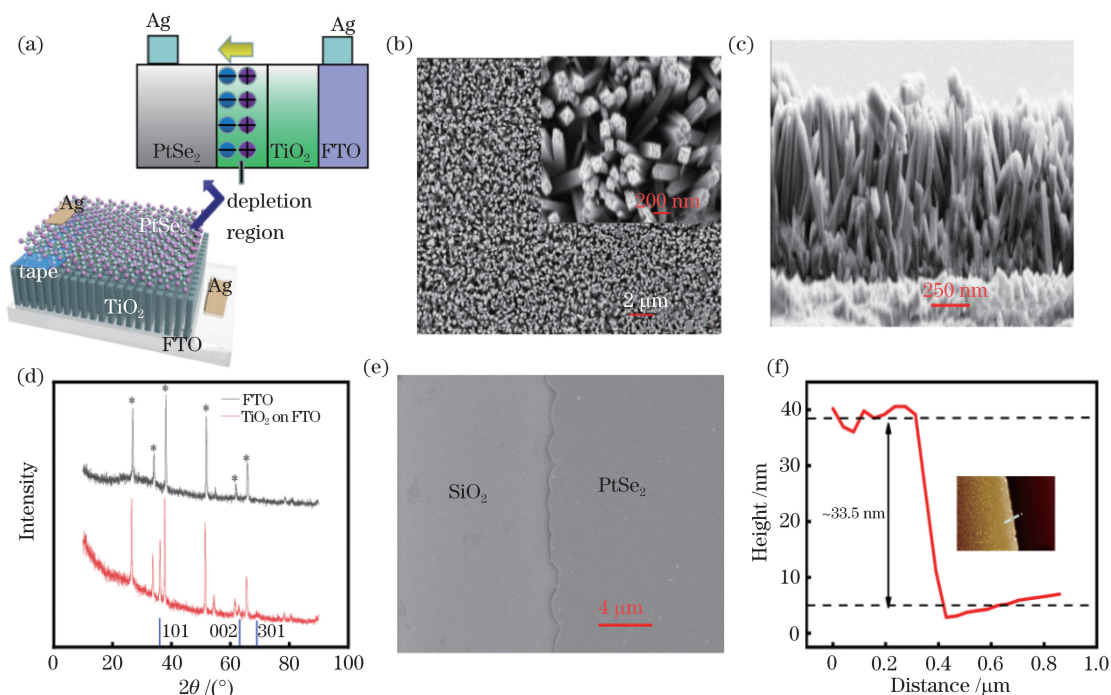


图 1 器件结构示意图及材料表征。(a) 器件结构示意图, 插图为 PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 表面的内建电场; (b) TiO<sub>2</sub> NRs 的表面 SEM 图, 插图为放大图; (c) TiO<sub>2</sub> NRs 的侧面 SEM 图; (d) FTO 和生长于 FTO 上的 TiO<sub>2</sub> NRs 的 XRD 射图; (e) PtSe<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 图; (f) PtSe<sub>2</sub> 薄膜的高度剖面图, 插图为 PtSe<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 图

Fig. 1 Diagram of device structure and material characterization. (a) Diagram of device structure, inset shows built-in electric field at PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> surface; (b) top view SEM image of TiO<sub>2</sub> NRs, inset shows magnification of SEM image; (c) cross-sectional view SEM image of TiO<sub>2</sub> NRs; (d) XRD pattern of FTO and TiO<sub>2</sub> NRs grown on FTO; (e) SEM image of PtSe<sub>2</sub> film; (f) height profile of PtSe<sub>2</sub> film, inset shows AFM image of PtSe<sub>2</sub> film

对二维层状材料 PtSe<sub>2</sub> 的形貌和组成进行了进一步详细的表征, 如图 2 所示。图 2(a) 为 PtSe<sub>2</sub> 的高分辨图像, 层间距约为 0.55 nm, 这与此前报道的数据一致<sup>[10]</sup>。PtSe<sub>2</sub> 的特性与层数有关, 单层 PtSe<sub>2</sub> 的带隙为 1.17 eV, 随着层数的增加, 价带最大值的能级逐渐接近导带最小值的能级, 导致半导体 PtSe<sub>2</sub> 向半金属转变<sup>[11]</sup>。由第一性原理计算结果表明, 3 层以上的 PtSe<sub>2</sub> 就表现为半金属性<sup>[12]</sup>, 而根据所制备的 PtSe<sub>2</sub> 的厚度和层间距, 可估算出其层数远远大于 3<sup>[13]</sup>, 因此可以认为得到的 PtSe<sub>2</sub> 为半金属, 能表现出金属特征。在图 2(b) 中, PtSe<sub>2</sub> 薄膜的拉曼光谱在 ~176.2 cm<sup>-1</sup> 和 ~205.3 cm<sup>-1</sup> 处显示两个强峰, 分别对应于 Se 原子的平面内 E<sub>g</sub> 和平面外 A<sub>1g</sub> 振动模式<sup>[5]</sup>。图 2(c) 和图 2(d) 为 PtSe<sub>2</sub> 的 X 射线光电子能谱(XPS), 4 f<sub>7/2</sub> 和 4 f<sub>5/2</sub> 自旋轨道处的两个强峰的形成与 Pt<sup>4+</sup> 有关, 而轨道结合能分别为 54.65 eV 和 55.75 eV 的 3 d 峰是 Se<sup>2-</sup> 的特征峰<sup>[6]</sup>。

为研究 PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> NRs 探测器的性能, 进行一系列的电流-电压 (I-V) 和电流-时间 (I-t) 测试。

图 3(a) 为器件在黑暗和 365 nm 光照下的 I-V 曲线。在暗场下, 器件表现出明显的整流特性, 当偏压为 ±2 V 时, 其整流比大约为 26。测试结果表明, Ag/PtSe<sub>2</sub>、Ag/FTO 和 TiO<sub>2</sub>/FTO 界面处均形成良好的欧姆接触<sup>[5,14]</sup>, 因此整流行为可归因于 PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> NRs 阵列。当采用 365 nm 光照射时, 可以看到光电流明显上升。由于在负向偏压下暗电流较小, 选择在负向偏压下进行 I-t 测试分析。如图 3(b) 所示, 在 -1.0 V 偏压下, 电流可以很好地随着光源的周期性开关在高低状态下切换, 器件这一明显的光电特性可以用能带图来解释。图 3(c) 为在负向偏压下, 紫外光照射时器件的能带图<sup>[15]</sup>。由文献报道可知, 多层 PtSe<sub>2</sub> 的费米能级 (E<sub>F</sub>) 大约为 4.84 eV<sup>[16]</sup>, 而 TiO<sub>2</sub> 的功函数大约为 4.69 eV<sup>[17]</sup>, 当功函数不同的 PtSe<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 开始接触时, TiO<sub>2</sub> 一侧的电子转移到 PtSe<sub>2</sub> 上, 从而形成从 TiO<sub>2</sub> 指向 PtSe<sub>2</sub> 的内建电场。当施加反向偏压时, TiO<sub>2</sub> 一侧的费米能级下降, 内建电场加强, 这种情况下电子将很难越过从 TiO<sub>2</sub> 端扩散至 PtSe<sub>2</sub> 端的势垒, 以致形成很低的暗电流。当紫外光照射时,

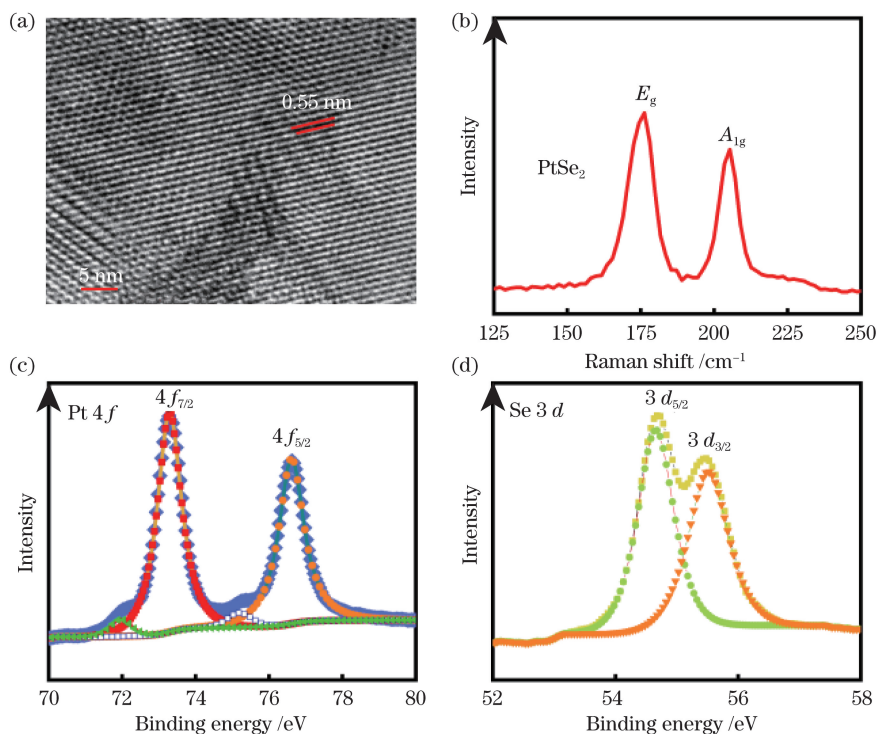


图 2 二维材料 PtSe<sub>2</sub> 的结构和组成。(a) HRTEM 图;(b)拉曼光谱;(c) Pt 4 *f* 的 XPS 图;(d) Se 3 *d* 的 XPS 图

Fig. 2 Structure and composition of two-dimensional material PtSe<sub>2</sub>. (a) HRTEM image;  
(b) Raman spectrum; (c) XPS image of Pt 4 *f*; (d) XPS image of Se 3 *d*

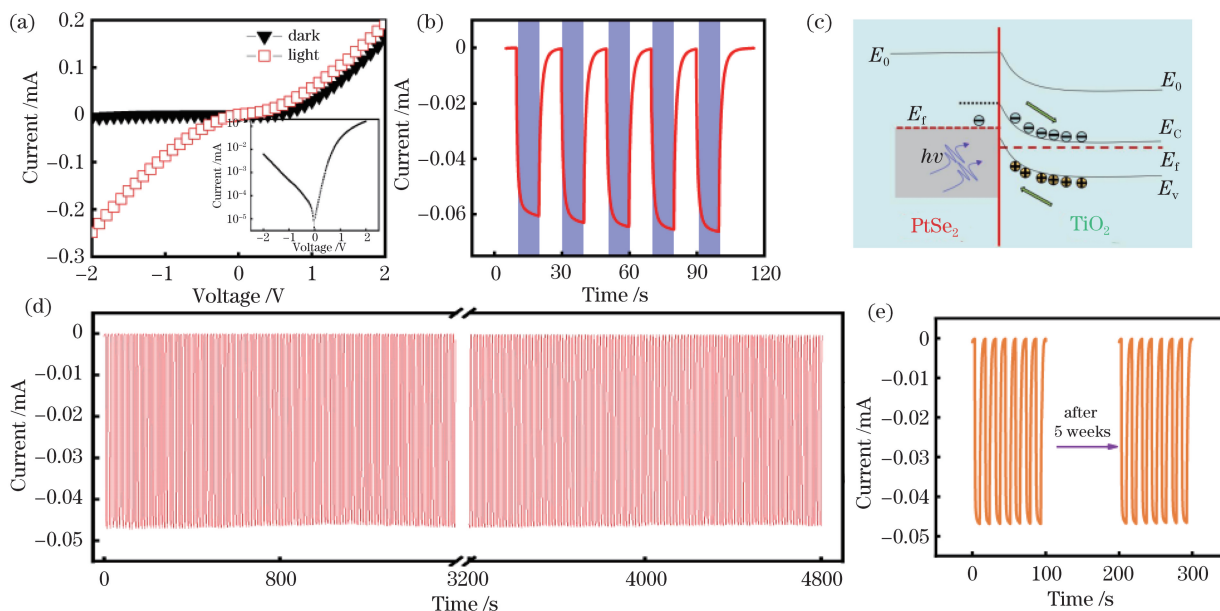


图 3 器件对 365 nm 光的响应曲线及能带图。(a) *I-V* 曲线, 插图为在黑暗中暗电流取对数坐标的 *I-V* 特性;(b)  $-1.0$  V 偏压下 365 nm 光照下的光响应;(c)能带图;(d)器件在大约 200 个周期下的光响应;(e)空气环境中器件在 5 周之前和之后的光响应

Fig. 3 Response curves to 365 nm light and energy band diagram of proposed device. (a) *I-V* curve, inset shows *I-V* characteristic of dark current in logarithmic coordinates; (b) photo response under 365 nm light illumination at bias voltage of  $-1.0$  V; (c) energy band diagram; (d) photo response of device for about two hundreds cycles of operation; (e) photo response of device before and after 5 weeks in air ambient condition

光激发产生的电子-空穴对被加强的电场反向分离,空穴和电子分别漂移至 PtSe<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>,从而产生光电流。值得一提的是,在循环 200 个周期及器件在空气中放置 5 周后,光电流值几乎没有衰减,如图 3(d)和图 3(e)所示,这表明器件有很好的可重复性和稳定性,这一优异的性能源于合成的 PtSe<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> NRs 两种材料的稳定性。

多层 PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> NRs 阵列光电探测器的光响应强烈地依赖于紫外光的光功率密度。图 4(a)和图 4(b)显示 365 nm 波长下不同光功率的  $I$ - $V$  和  $I$ - $t$  特性,可以看出,光电流随光功率密度增强而增加。其原因是随着光功率密度的增加,更多的电子-空穴对产生且分离后形成更大的光电流。光电流和光功率密度之间的关系可以用幂定律<sup>[18]</sup>来描述:  $I_{\text{ph}} \propto P^\theta$ ,其中  $I_{\text{ph}}$  是光生电流,  $P$  是入射光功率密度,  $\theta$  是指数常数。由图 4(c)可以看出,拟合值  $\theta = 0.71$ , 偏离理想值 ( $\theta = 1$ ), 原因是 PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> NRs 阵列异质结中的缺陷导致载流子复合。除光电流外,还观察到相应的光电流与暗电流比值 ( $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ ) 随紫外光功率密度的增加而单调增加,如图 4(d)所示。

经计算,当光功率密度达  $47.28 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,开关比最高可达  $5.5 \times 10^4$ 。此外,响应度 ( $R$ )、比探测率 ( $D^*$ )、外量子效率 ( $\eta_{\text{EQE}}$ ) 也是评价器件光响应能力的重要性能指标,表达式<sup>[19-20]</sup>分别为

$$R = \frac{I_{\text{light}} - I_{\text{dark}}}{P_{\text{in}} S}, \quad (1)$$

$$D^* = \frac{S^{1/2} R}{(2eI_{\text{dark}})^{1/2}}, \quad (2)$$

$$\eta_{\text{EQE}} = R \frac{hc}{e\lambda}, \quad (3)$$

式中:  $I_{\text{dark}}$  是暗电流;  $I_{\text{light}}$  是光电流;  $P_{\text{in}}$  是入射光功率密度;  $S$  是器件面积;  $e$  是单位电子电荷;  $h$  是普朗克常数;  $c$  是光速;  $\lambda$  是光波长。经过计算,发现  $R$ 、 $D^*$ 、 $\eta_{\text{EQE}}$  均随光功率密度的增强而减小,如图 4(e)和图 4(f)所示。因此,在低光功率密度  $6.51 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$  下,  $R$ 、 $D^*$  和  $\eta_{\text{EQE}}$  有一最佳值,分别为  $57 \text{ mA/W}$ 、 $8.36 \times 10^{11} \text{ Jones}$  和  $19.4\%$ 。对所设计器件的主要参数与其他基于 TiO<sub>2</sub> 的异质结器件进行比较,如表 1 所示,所设计器件显示出优越的性能,可与之前报道的异质结型器件相媲美。

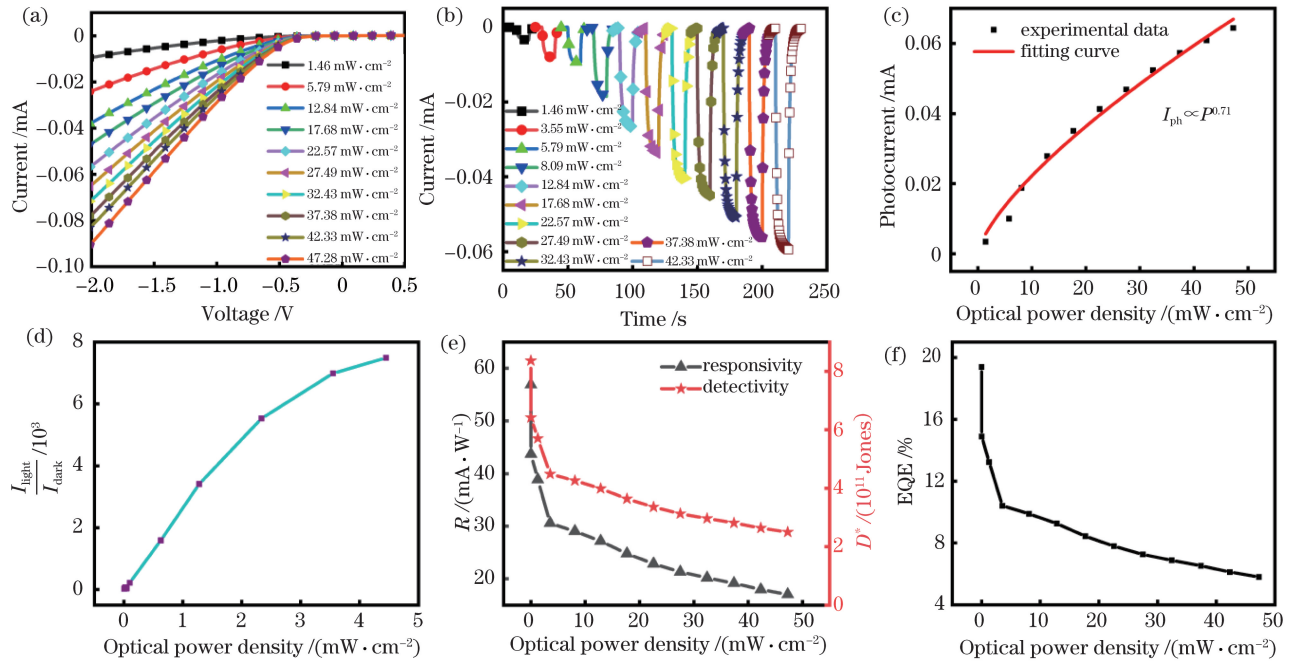


图 4 不同光功率密度下的电学性能。(a)  $I$ - $V$  曲线;(b) 器件在  $-1.5 \text{ V}$  偏压下的光响应;(c) 光电流和光功率密度的拟合曲线;(d) 在  $-1.5 \text{ V}$  偏压,  $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$  与光功率密度的关系;(e) 响应度和比探测率随入射光功率密度的变化;(f)  $-1.5 \text{ V}$  偏压,  $\eta_{\text{EQE}}$  与光功率密度的关系

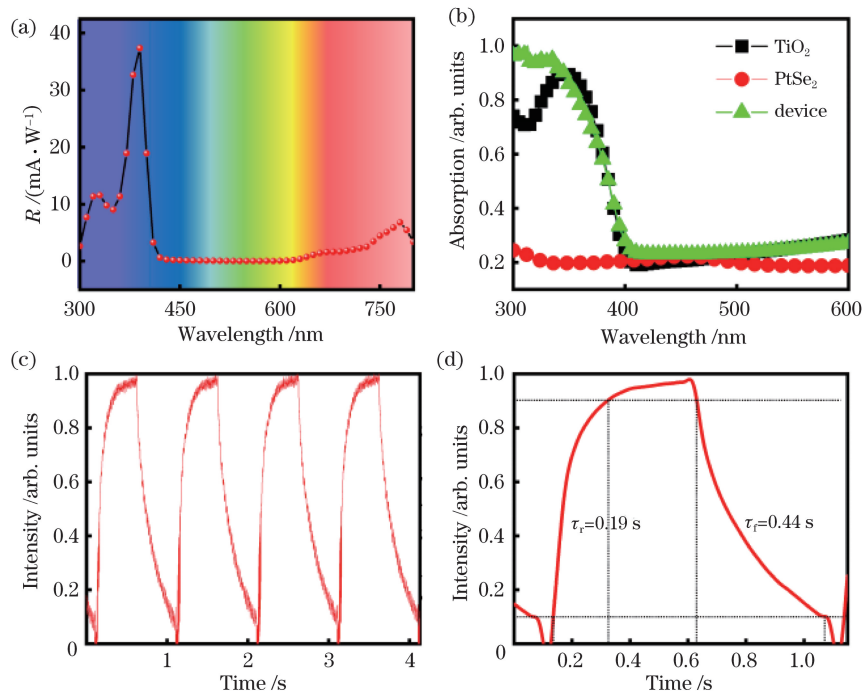
Fig. 4 Electrical performance under different optical power densities. (a)  $I$ - $V$  curve; (b) photo response of device at bias voltage of  $-1.5 \text{ V}$ ; (c) fitting curve of photocurrent and optical power density; (d) relationship between  $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$  and optical power density at bias voltage of  $-1.5 \text{ V}$ ; (e) change of responsivity and specific detection rate with incident light power density; (f) relationship between  $\eta_{\text{EQE}}$  and optical power density at bias voltage of  $-1.5 \text{ V}$

表 1 PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> NRs 阵列光电探测器和其他基于 TiO<sub>2</sub> 的异质结器件的参数比较Table 1 Comparison of parameters of PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> NRs array photodetector and other TiO<sub>2</sub>-based heterojunction devices

| Device structure  | $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ | $R(A/W)$ | $D^*/\text{Jones}$    | Wavelength /nm (Voltage /V) |
|---|------------------------------------|----------|-----------------------|-----------------------------|
| SLG-TiO <sub>2</sub> heterojunction <sup>[21]</sup>         | $6.8 \times 10^4$                  | 0.0016   | $7.29 \times 10^{10}$ | 405(-10)                    |
| TiO <sub>2</sub> NRs/GO <sup>[22]</sup>                     | 2                                  | 0.0483   | $2.26 \times 10^{11}$ | 380(3)                      |
| TiO <sub>2</sub> nanocrystals/PFH structure <sup>[23]</sup> | $\sim 10^3$                        | 0.0546   | $3.94 \times 10^{11}$ | 365(0)                      |
| FTO/TiO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> <sup>[24]</sup>      | $\sim 10^2$                        | 45.4400  | $1.93 \times 10^{13}$ | 360(-2.2)                   |
| SLG/TiO <sub>2</sub> NRs/FTO <sup>[25]</sup>                | $4 \times 10^3$                    | 12.3000  | $3.50 \times 10^{13}$ | 385(-5)                     |
| PtSe <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> NRs                     | $5.5 \times 10^4$                  | 0.0569   | $8.36 \times 10^{11}$ | 365(-1.5)                   |

为了验证器件对紫外光的选择性,绘制器件在 300~800 nm 波长内的光谱响应曲线,如图 5(a)所示。可以看出,器件在紫外光范围内响应明显,这与器件在紫外波段的光吸收是一致的,如图 5(b)所示。由图 5(b)中单独的 TiO<sub>2</sub> 和 PtSe<sub>2</sub> 材料的吸收曲线可看出,器件在紫外波段的吸收主要来自于 TiO<sub>2</sub>,此外,光响应曲线在约 390 nm 处达到峰值,这主要与起

吸光作用的金红石型的 TiO<sub>2</sub> 的带隙宽度有关( $E_g = 3.0$  eV)。图 5(c)描述了频率为 1 Hz 的脉冲在 365 nm 光照射下的响应曲线。与基于 TiO<sub>2</sub> 的紫外探测器件一样<sup>[26]</sup>,器件显示出缓慢的响应速度,这可能与一维 TiO<sub>2</sub> 纳米材料存在的缺陷有关。通过对图 5(c)光响应曲线的进一步放大,可得到器件的上升和下降时间分别为 0.19 s 和 0.44 s,如图 5(d)所示。

图 5 器件的光吸收和光响应。(a)器件的光谱响应;(b) TiO<sub>2</sub>、PtSe<sub>2</sub> 和器件的吸收光谱;

(c)在频率为 1 Hz,365 nm 光照下器件的响应曲线;(d)器件的上升和下降时间

Fig. 5 Light absorption and response of device. (a) Spectral response of device; (b) absorption spectra of TiO<sub>2</sub>, PtSe<sub>2</sub>, and device; (c) response curve of device under 365 nm irradiation with a frequency of 1 Hz; (d) rise time and fall time of device

最后,研究了器件在紫外光下成像的可能性。如图 6(a)所示,将固定在自动位移平台上的光电探测器置于实验室制造的“闪电”图案的模具后面,用波长为 365 nm 的激光照射。然后,计算机控制系统驱动探测器在水平(X 轴)和垂直(Y 轴)方向上

逐点扫描,记录每个像素点的光电流,并将其并入 2D 电流测绘系统。在 365 nm 的光线下,“闪电”图案可以清楚地显示在图 6(b)中。这种清晰的图像使 PtSe<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> NRs 光电探测器应用在紫外光电系统中成为可能。

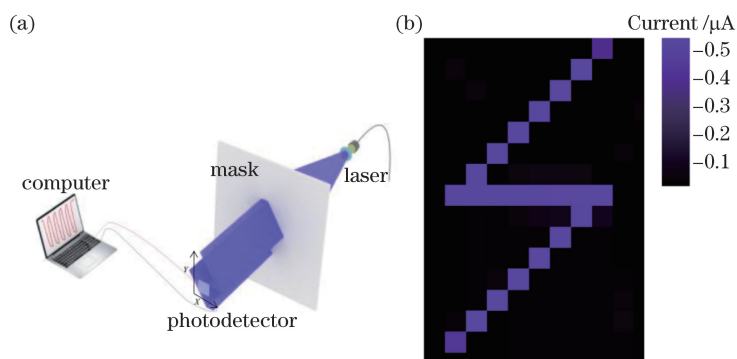


图 6 器件的简单成像。(a)紫外成像系统示意图;(b) 365 nm 光照下相应的二维电流图

Fig. 6 Simple imaging of device. (a) Schematic of UV imaging system;

(b) 2D current map under 365 nm light illumination

## 4 结 论

制备了一种基于多层  $\text{PtSe}_2/\text{TiO}_2$  NRs 阵列的紫外光电探测器。具有半金属性的多层  $\text{PtSe}_2$  和半导体  $\text{TiO}_2$  分别起到电极和吸光层的作用,二者结合形成了肖特基结型器件。在 365 nm 光源下,光电流与暗电流的比值为  $5.5 \times 10^4$ , 响应度为 57 mA/W, 比探测率可达  $8.36 \times 10^{11}$  Jones, 与已报道的基于  $\text{TiO}_2$  的器件相比,所制备的器件具有较高的开关比。不足的是所制备的器件响应速度较慢,未来可通过改善  $\text{TiO}_2$  的晶体质量来提高探测器的响应速度。此外,将设计的器件置于自动位移平台,实现了对简单图形像素点的自动采集,结果表明,该器件在未来的紫外图像传感领域有着潜在应用。

## 参 考 文 献

- [1] Lin Y B, Adilbekova B, Firdaus Y, et al. 17% efficient organic solar cells based on liquid exfoliated  $\text{WS}_2$  as a replacement for PEDOT: PSS [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(46): 1902965.
- [2] Hu R X, Ma X L, An C H, et al. Visible-to-near-infrared photodetector based on graphene- $\text{MoTe}_2$ -graphene heterostructure [J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28(11): 117802.
- [3] Zhao M, Li J, Wang X J, et al. The properties of GaN Schottky photodetectors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(12): 3409-3412.  
赵曼, 李健, 王晓娟, 等. 肖特基型氮化镓紫外光电探测器性能 [J]. *光学学报*, 2009, 29(12): 3409-3412.
- [4] Gong X X, Liu Y R, Xiang H Y, et al. Membraneless reproducible  $\text{MoS}_2$  field-effect transistor biosensor for high sensitive and selective detection of  $\text{FGF}_{21}$  [J]. *Science China Materials*, 2019, 62(10): 1479-1487.
- [5] Zeng L H, Lin S H, Li Z J, et al. Fast, self-driven, air-stable, and broadband photodetector based on vertically aligned  $\text{PtSe}_2/\text{GaAs}$  heterojunction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28 (16): 1705970.
- [6] Wang L, Li J J, Fan Q, et al. A high-performance near-infrared light photovoltaic detector based on a multilayered  $\text{PtSe}_2/\text{Ge}$  heterojunction [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(17): 5019-5027.
- [7] Dao T D, Dang C, Han G, et al. Chemically synthesized nanowire  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  core-shell p-n junction array for high sensitivity ultraviolet photodetector [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(19): 193119.
- [8] Issar S, Mahapatro A K. Hydrothermally grown rutile titanium dioxide nanostructures with various morphologies [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 104: 104676.
- [9] Dong R, Jiang J S. Preparation of rutile titania nanoparticles at low temperature [J]. *Journal of East China Normal University (Natural Science)*, 2007(1): 135-140.  
董睿, 姜继森. 金红石相纳米二氧化钛的制备 [J]. *华东师范大学学报(自然科学版)*, 2007(1): 135-140.
- [10] Zhuo R R, Zeng L H, Yuan H Y, et al. *In-situ* fabrication of  $\text{PtSe}_2/\text{GaN}$  heterojunction for self-powered deep ultraviolet photodetector with ultrahigh current on/off ratio and detectivity [J]. *Nano Research*, 2018, 12(1): 183-189.
- [11] Pi L J, Li L, Liu K L, et al. Recent progress on 2D noble-transition-metal dichalcogenides [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(51): 1904932.
- [12] Yu X C, Yu P, Wu D, et al. Atomically thin noble metal dichalcogenide: a broadband mid-infrared semiconductor [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1545.
- [13] Zhao Y D, Qiao J S, Yu Z H, et al. High-electron-

- mobility and air-stable 2D layered PtSe<sub>2</sub> FETs [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(5): 1604230.
- [14] Kumbhar S M, Shaikh S K, Rajpure K Y. Hydrothermally-grown TiO<sub>2</sub> thin film-based metal-semiconductor-metal UV photodetector [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(1): 499-509.
- [15] Nie B, Hu J G, Luo L B, et al. Monolayer graphene film on ZnO nanorod array for high-performance Schottky junction ultraviolet photodetectors [J]. *Small*, 2013, 9(17): 2872-2879.
- [16] Zhang Z X, Zeng L H, Tong X W, et al. Ultrafast, self-driven, and air-stable photodetectors based on multilayer PtSe<sub>2</sub>/perovskite heterojunctions [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(6): 1185-1194.
- [17] Zhang D Z, Liu C Y, Yin B, et al. Organics filled one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanowires array ultraviolet detector with enhanced photo-conductivity and dark-resistivity [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(26): 9095-9103.
- [18] Tong X W, Kong W Y, Wang Y Y, et al. High-performance red-light photodetector based on lead-free bismuth halide perovskite film [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22): 18977-18985.
- [19] Zhang Z X, Li C, Lu Y, et al. Sensitive deep ultraviolet photodetector and image sensor composed of inorganic lead-free Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> perovskite with wide bandgap [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(18): 5343-5350.
- [20] Liu J Q, Gao Y, Wu G A, et al. Silicon/perovskite core-shell heterojunctions with light-trapping effect for sensitive self-driven near-infrared photodetectors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(33): 27850-27857.
- [21] Liang F X, Zhang D Y, Wang J Z, et al. Highly sensitive UVA and violet photodetector based on single-layer graphene-TiO<sub>2</sub> heterojunction [J]. *Optics Express*, 2016, 24(23): 25922-25932.
- [22] Deb P, Dhar J C. Fast response UV photodetection using TiO<sub>2</sub> nanowire/graphene oxide thin-film heterostructure [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2019, 31(8): 571-574.
- [23] Han Y G, Wu G, Li H G, et al. Highly efficient ultraviolet photodetectors based on TiO<sub>2</sub> nanocrystal-polymer composites via wet processing [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(18): 185708.
- [24] Yin B, Zhang Y F, Li K Z, et al. UV detector based on an FTO/TiO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> heterojunction with a potential well trapping electrons in the dark [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(46): 465501.
- [25] Liang F X, Wang J Z, Wang Y, et al. Single-layer graphene/titanium oxide cubic nanorods array/FTO heterojunction for sensitive ultraviolet light detection [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 391-398.
- [26] Zhou Q, Zhang E L, Bai X X, et al. Photoelectric characteristics for graphene/TiO<sub>2</sub> heterojunction field effect photodetectors [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(6): 0623001.
- 周全, 张恩亮, 白向兴, 等. 石墨烯/二氧化钛异质结场效应探测器光电特性 [J]. *光子学报*, 2018, 47(6): 0623001.