

基于 Se/TiO₂ 纳米纤维的自驱动光电探测器特性

于平平, 段伟, 姜岩峰*

江南大学物联网工程学院电子工程系, 江苏 无锡 214122

摘要 采用静电纺丝技术制备了有序二氧化钛纳米纤维(TiO₂NF),通过p型硒(Se)纳米颗粒修饰TiO₂NF得到新型Se/TiO₂NF异质结结构,改善TiO₂NF仅对紫外线有响应的选择性,抑制光生电子-空穴的重新复合,提高其光响应度和响应速度。Se/TiO₂NF异质结形成的II型能带排列结构拓宽了光检测范围,在300~700 nm波长下均不需要外加偏置电压,即在偏压为0时能够自驱动且具有良好的光电性能,特别在610 nm光照下的光响应度是21 mA·W⁻¹,响应上升时间和下降时间分别是30 ms和47 ms,明显快于TiO₂NF的响应时间45 s和70 s。研究结果表明异质结的制备可以实现高性能的光电器件。

关键词 光电探测器; 硒; 二氧化钛; 静电纺丝; 自驱动

中图分类号 O472.8

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1404001

Photoelectric Properties of Self-Powered Photodetectors Based on Se/TiO₂ Nanofibers

Yu Pingping, Duan Wei, Jiang Yanfeng*

Department of Electronic Engineering, School of Internet of Things Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China

Abstract The ordered titanium dioxide nanofibers (TiO₂NF) are prepared using electrostatic spinning technique. A novel heterojunction structure (Se/TiO₂NF) based on TiO₂NF with p-type selenium (Se) nanoparticles are obtained aiming to improve the spectral selectivity of TiO₂NF, inhibit the recombination of photoelectron-hole, and enhance the responsivity and response speed. The Se/TiO₂NF type II band aligned heterojunction with expanded response range of 300–700 nm exhibits excellent self-powered photoelectric performance without bias voltage. Especially, the Se/TiO₂NF device at 610 nm light shows the responsivity of 21 mA·W⁻¹, the response rise time and fall time of 30 ms and 47 ms, respectively, which is faster than the response time of TiO₂NF device (rise time of 45 s and fall time of 70 s). The results show that the preparation of heterojunction can achieve high performance photodetectors.

Key words photodetector; selenium; titanium dioxide; electrostatic spinning; self-powered

1 引言

近年来,光电探测技术被广泛地应用在科研、军事、空间探索、医学等领域,随着光电子电路集成度越来越高,基于传统材料制备的光电探测器由于工艺技术极限、生产能耗等问题制约了应用需求^[1-2]。纳米技术的发展,大量高质量的纳米线被制备出来,与其他维度的纳米材料相比,其拥有独特的物理、化学和电学性质,可以令电子和光子等量子点沿着特定的方向传输,为实现高灵敏、宽光谱、柔性、智能光电探测器提供了一种新的途径,可以应用到下一代集成光电子电路,实

现器件的高集成化和微型化^[3-6]。

静电纺丝是一种通用的低成本、简单制备无机半导体一维纳米线的方法,改变纺丝前驱体浓度、静电电压、接收距离等参数可调控纳米纤维直径,是目前最有可能实现工业化生产一维材料的方法^[7-9]。翟天佑课题组成功制备了ZnO纳米线^[10]、SnO₂纳米线^[11]和TiO₂纳米管^[12],并构筑了具有良好光谱响应、高响应度和快速响应时间的光电探测器。TiO₂作为一种宽禁带半导体(金红石相3.2 eV),只对波长在380 nm以下的紫外光敏感,限制了其在宽光谱范围内的响应^[13-14]。TiO₂材料的光生电子空穴对的快速复合导致器件量

收稿日期: 2022-01-07; 修回日期: 2022-02-09; 录用日期: 2022-02-15

基金项目: 国家自然科学基金(51802124)、江苏省自然科学基金(BK20180626)、中国博士后科学基金(2019M651963)

通信作者: *jiangyf@jiangnan.edu.cn

子效率较低。拓宽光谱探测范围和提高光电性能可以通过掺杂氮、碳或者过渡金属化合物^[15-17]等方法,减少禁带宽度,但是存在掺杂过程复杂难控制的问题;另一种方法是复合具有宽吸收波长的导电高分子和有机染料^[18-21],但存在有机高分子的热稳定性差、容易分解的问题。这说明需要选用合适的材料来拓宽 TiO₂ 的光响应范围和提升光电性能。

Se 是一种本征 p 型半导体,带隙大约为 1.67 eV,具有良好的宽光谱光敏特性,三方晶系 Se(t-Se) 的空穴迁移率最高可达到 0.63 cm²·V⁻¹·s⁻¹,通过化学气相沉积法可以制备 Se 纳米线、微米线和纳米花等结构^[22-24]。基于 Se 微米线的光电探测器,在 300~700 nm 范围内均有光响应,而且光响应度最高值达到 19 mA·W⁻¹,器件的上升时间和下降时间分别是 0.32 ms 和 23.02 ms^[25-26]。这说明 Se 可以被用于异质结型光电探测器从而拓宽其光响应范围。

基于此,本文采用静电纺丝法制备定向排列的 TiO₂ 纳米纤维(TiO₂NF),通过化学气相沉积技术将 p-Se 纳米颗粒和 n-TiO₂NF 复合形成 p-n 结,构筑光探测器,实现了在 300~700 nm 波长范围内均有光响应,并极大地提高了光响应速度,提升了光电性能,这为制备新型复合结构异质结提供了一个新的思路。

2 实验

TiO₂ 纳米纤维由静电纺丝法制备。将 0.5 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)粉末加入 20 mL 无水乙醇中,再加入 6.7 g 冰醋酸和 3.5 g 钛酸丁酯,室温下磁力搅拌 4 h 直到 PVP 完全溶解形成均匀透明纺丝液。纺丝参数:溶液的推速 0.3 mm/min,正高压 12 kV,负电

压 -10 kV,接收端是 1 cm×2.5 cm 的石英板上粘贴 1 cm 间距的锡箔接入负电压,纺丝时间是 10 s,TiO₂ 先驱体阵列放入烘箱 60 °C 干燥 2 h,放入马弗炉以 1 °C/min 升温到 500 °C 时保温 1 h,制得 TiO₂ 纳米纤维。纳米纤维两端用钢粒作电极,制备光电器件。

Se/TiO₂NF 异质结的制备。取适量硒粉放于石英舟中,将石英舟放在管式炉的保温区,同时将 TiO₂NF 纳米纤维衬底垂直放置在距离硒粉 28 cm 处,升温速率为 30 °C/min,生长温度是 330 °C 保持 10 min,高纯氩气通入速率为 200 cm³/min 进行硒纳米颗粒的生长,沉积结束后自然冷却至室温,即制备出 Se/TiO₂NF 异质结。金属钢粒分别固定在纳米纤维和硒纳米颗粒两端作为电极,制备 p-n 结器件。

样品形貌和结构由扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-7000F)、X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8-A25)和拉曼光谱仪(LabRam-1B, 632.8 nm)表征。器件的光电性能通过基于 Keithley4200 搭建的半导体测试系统表征。

3 结果与讨论

图 1(a)是采用静电纺丝方法制备的 TiO₂ 纳米纤维的光学显微镜图片,采用两锡箔作为分离电极制备的 TiO₂ 纳米纤维呈定向排列,长度至少在 500 μm 以上,调整纺丝时间可以控制阵列的密度。图 1(b)是 TiO₂NF 的 SEM 图片,表面光滑,纳米纤维的直径约为 50 nm,将 Se 纳米颗粒生长在 TiO₂NF 表面后,如图 1(c)所示,纳米纤维表面变粗糙,Se 纳米颗粒均匀生长在纤维表面,Se/TiO₂NF 的直径增长到约为 80 nm。

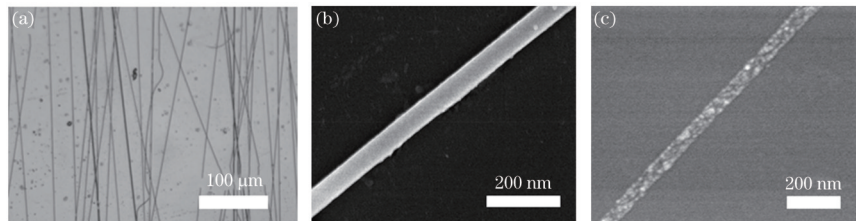


图 1 TiO₂NF 和 Se/TiO₂NF 的光学显微镜图和 SEM 图。(a) TiO₂NF 的光学显微镜图;(b) TiO₂NF 的 SEM 图;(c) Se/TiO₂NF 的 SEM 图

Fig. 1 Optical image and SEM images of TiO₂NF and Se/TiO₂NF. (a) Optical image of TiO₂NF; (b) SEM image of TiO₂NF; (c) SEM image of Se/TiO₂NF

图 2(a)是 TiO₂NF、Se、Se/TiO₂NF 的 XRD 图谱,TiO₂NF 在 25.3°、37.8°、48.1°、54.0° 和 55.1° 位置的衍射峰分别对应(101)、(004)、(200)、(105)和(211)晶面,均为锐钛矿 TiO₂ 的衍射峰^[27]。纯 Se 纳米颗粒的衍射峰都归属于 t-Se,对应标准 PDF 卡 JCPDS No. 06-0362,具有良好的结晶性能^[25]。Se/TiO₂NF 包含了锐钛矿 TiO₂NF 和 t-Se 的所有衍射峰,表明 t-Se 成功复合到 TiO₂NF 表面。图 2(b)是 TiO₂NF、Se、Se/TiO₂NF 的拉曼图谱。Se 纳米结构在 236.6 cm⁻¹ 处对应 Se 的振动^[24]。TiO₂NF 在 200~1200 cm⁻¹ 处具有 4 个特征峰,在 141, 450, 515, 632 cm⁻¹ 处分别对应

O-Ti-O 键的对称拉伸振动和 Ti-O 的拉伸振动,是锐钛矿相 TiO₂ 的特征峰^[21]。Se/TiO₂NF 谱图上存在 TiO₂NF 和 Se 的特征峰,证明异质结制备成功。

为验证光电性能制备了两电极器件,图 3(a)是 TiO₂NF 在 350 nm 光照前后的 I-V 曲线。在偏压 5 V 下,350 nm 光照射后 TiO₂NF 的光电流迅速增大至 3 μA,并具有良好的光响应。从图 3(b)看出,Se/TiO₂NF 在 350~610 nm 的光照下,光电流都有明显的上升。

为验证本文制备的光电探测器的响应速度,图 4(a)是 TiO₂NF 在偏压 5 V 下,350 nm 光照下的电流随

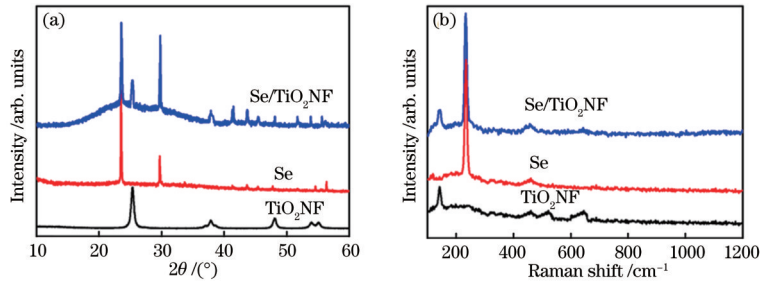


图 2 TiO₂NF、Se、Se/TiO₂NF 的 XRD 图和拉曼图。(a) XRD 图; (b) 拉曼图
Fig. 2 XRD patterns and Raman spectra of TiO₂NF, Se, and Se/TiO₂NF. (a) XRD pattern; (b) Raman spectra

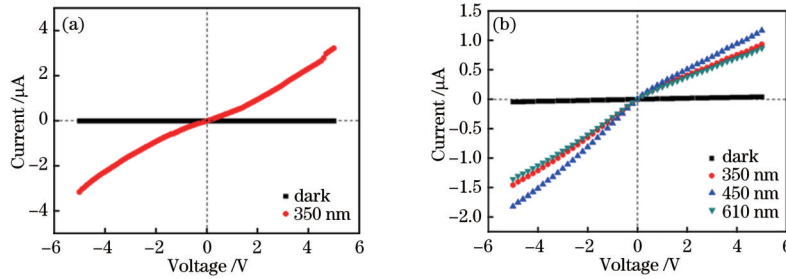


图 3 TiO₂NF 和 Se/TiO₂NF 的 *I-V* 曲线。(a) 在无光照和 350 nm 光照下 TiO₂NF 的 *I-V* 曲线; (b) 在无光照和 350, 450, 610 nm 光照下 Se/TiO₂NF 异质结器件的 *I-V* 曲线
Fig. 3 *I-V* characteristics of TiO₂NF and Se/TiO₂NF. (a) *I-V* characteristics of TiO₂NF device at dark and 350 nm; (b) *I-V* characteristics of Se/TiO₂NF device at dark, 350 nm, 450 nm, and 610 nm light illumination, respectively

时间变化曲线,可以看出器件的光电流大于暗电流,光移除后器件能够降到原来暗电流的数值,但器件的上升时间和下降时间较长分别为 45 s 和 70 s,是由于 TiO₂NF 表面缺陷存在,容易形成光电导效应,致使探测器的信号恢复时间较长。为了改善响应时间,将 Se 纳米颗粒加入 TiO₂NF 表面形成 Se/TiO₂NF 异质结,从而形成内建电场,Se/TiO₂NF 器件可以在不加偏置

电压时具有光响应,如图 4(b) 所示,同时扩展了光谱响应的范围,在 350, 450, 610 nm 光辐射下光电流分别达到 13.3, 16.5, 14.3 nA, 开关比(光电流/暗电流)分别是 25, 52, 34, 响应上升时间和下降时间分别是 30 ms 和 47 ms,明显快于 TiO₂NF 的响应时间,证明 Se 纳米颗粒的加入有助于获得快速光响应。

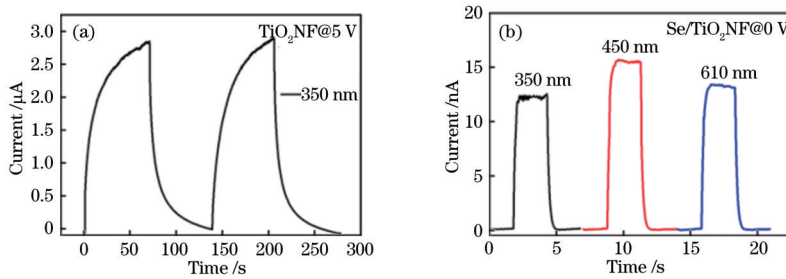


图 4 TiO₂NF 和 Se/TiO₂NF 的 *I-t* 曲线。(a) TiO₂NF 器件在偏压 5 V, 350 nm 光照射下的 *I-t* 曲线; (b) Se/TiO₂NF 异质结器件在无偏压, 分别在 350, 450, 610 nm 光照下的 *I-t* 曲线
Fig. 4 *I-t* curves of TiO₂NF and Se/TiO₂NF. (a) *I-t* curves of TiO₂NF device under 350 nm at bias voltage of 5 V; (b) *I-t* curves of Se/TiO₂NF device under 350 nm, 450 nm, and 610 nm light illumination without bias voltage, respectively

为进一步确认 Se/TiO₂NF 异质结器件光响应工作范围,对其进行 300~700 nm 范围光谱测试。光谱响应度(R_λ)可由下式计算:

$$R_\lambda = \frac{I_p}{PS}, \quad (1)$$

式中: I_p 是亮电流与暗电流之间的差值即光电流; P 是入射光功率; S 是异质结的受光面积。由式(1)计算结

果绘出异质结器件在偏压为 0 时的光谱响应曲线,如图 5(a) 所示,在 300~400 nm 范围内,有明显光响应,在 300 nm 处达到最大值,逐渐下降在 400 nm 附近降到最低点,这是因为 n 型金红石相 TiO₂ 禁带宽度为 3.2 eV, 根据半导体本征光吸收边和禁带宽度的关系式: λ_g (nm) = 1240/ E_g (eV), 其光吸收边约为 387.5 nm, 只对波长在 387.5 nm 以下的光照敏感,这

使得 TiO₂ 仅仅吸收太阳光中的紫外光和少量的可见光,限制了其在宽光谱范围内的响应。同时也应该观察到在 425~610 nm 范围,有很明显的上升趋势,在 610 nm 处达到最大值约为 21 mA·W⁻¹,主要是由于 Se 纳米颗粒引入异质结,进而也证明了 Se 在异质结器件中的作用是拓宽光响应范围和提升光响应度。

为了深入理解 Se/TiO₂NF 异质结工作机理,给出了 p-n 结的能带示意图,如图 5(b)所示,n 型 TiO₂ 纳米纤维因为表面上的氧敏化机理所以载流子能够长寿命传输,纳米纤维利用氧的吸附脱附原理增强了在富氧条件下的整体光响应性能,但光生电子空穴对的快速复合也会降低器件的量子效率。p-Se 和 n-TiO₂ 带隙

分别为 1.77 eV 和 3.2 eV,导电类型不同的半导体接触后,在接触面附近形成 II 型能带排列并产生内建电场,Se/TiO₂NF 材料中的光生电子和空穴在其 II 型能带排列和内建电场作用下分离。当异质结纳米纤维被紫外-可见光辐射时,电子会被激发从 Se 和 TiO₂NF 的价带到导带,在价带中只留下空穴。然后,由于两侧之间的能量偏置,光生电子会从 Se 的导带向 TiO₂NF 的导带转移,空穴会从 TiO₂ 的价带转移到 Se 的价带,从而产生光电流。在 TiO₂ 和 Se 上隔离活性电子和空穴的过程会降低电子和空穴的复合率,并延长光生载流子的寿命,大幅增加光电流,从而提高光响应度。

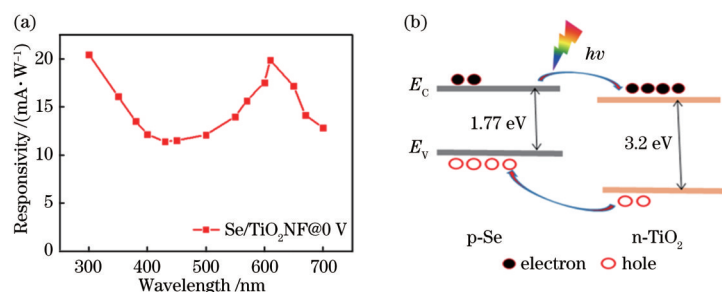


图 5 Se/TiO₂NF 的光谱响应曲线和能带排列示意图。(a) Se/TiO₂NF 异质结器件在偏压为 0 时的光谱响应曲线;(b) Se/TiO₂NF 异质结构形成的 II 型能带排列示意图

Fig. 5 Spectral response and schematic illustration of energy band for Se/TiO₂NF. (a) Spectral response of Se/TiO₂NF device without bias voltage; (b) schematic illustration of Se/TiO₂NF type II band aligned heterojunction

4 结 论

采用静电纺丝方法制备了一维 TiO₂NF,通过化学气相沉积方法将 Se 纳米颗粒生长在 TiO₂NF 表面,成功制备了 Se/TiO₂NF 异质结。Se/TiO₂NF 结构的光电探测器在 300~700 nm 波长范围内均有光响应,在偏压为 0 时具有光电性能,实现了宽光谱自驱动响应特性,尤其是在 610 nm 处的光响应度为 21 mA·W⁻¹,上升时间和下降时间分别为 30 ms 和 47 ms,明显快于 TiO₂NF 的响应时间 45 s 和 70 s。这为制备新型复合结构异质结提供了一个新的思路。

参 考 文 献

- [1] Sun Y, Dong T G, Yu L W, et al. Planar growth, integration, and applications of semiconducting nanowires [J]. *Advanced Materials*, 2019, 32(27): 1903945.
- [2] 王江, 罗林保. 基于氧化镱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 Ga₂O₃-based solar-blind ultraviolet photodetectors[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(11): 1100001.
- [3] Chen H Y, Liu H, Zhang Z M, et al. Nanostructured photodetectors: from ultraviolet to terahertz[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(3): 403-433.
- [4] Zhai T Y, Li L, Wang X, et al. Recent developments in one-dimensional inorganic nanostructures for photodetectors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(24): 4233-4248.
- [5] 姚杰, 缪鑫, 王帅, 等. 高响应度光电检测器件石墨烯-MoS₂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-MoS₂ vertical heterojunction for high-responsivity photodetectors[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(15): 1516024.
- [6] 林亚楠, 吴亚东, 程海洋, 等. PdSe₂纳米线薄膜/Si 异质结近红外集成光电探测器[J]. *光学学报*, 2021, 41(21): 2125001.
Lin Y N, Wu Y D, Cheng H Y, et al. Near-infrared integrated photodetector based on PdSe₂ nanowires film/Si heterojunction[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(21): 2125001.
- [7] Chen S H, Qiu L, Cheng H M. Carbon-based fibers for advanced electrochemical energy storage devices[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(5): 2811-2878.
- [8] Yang X G, Bao D H, Zhang Y, et al. Single crossed heterojunction assembled with quantum-dot-embedded polyaniline nanowires[J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(7): 1256-1264.
- [9] Li X, Li Z Y, Wang L Y, et al. Low-voltage continuous electrospinning patterning[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(47): 32120-32131.
- [10] Zheng Z, Gan L, Li H Q, et al. A fully transparent and flexible ultraviolet-visible photodetector based on controlled electrospun ZnO-CdO heterojunction nanofiber arrays[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(37): 5125-5133.

- 5885-5894.
- [11] Gan L, Liao M Y, Li H Q, et al. Geometry-induced high performance ultraviolet photodetectors in kinked SnO₂ nanowires[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(32): 8300-8306.
- [12] Zheng Z, Zhuge F W, Wang Y G, et al. Decorating perovskite quantum dots in TiO₂ nanotubes array for broadband response photodetector[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(43): 1703115.
- [13] 陈红云, 鲁玉, 李辰, 等. 多层 PtSe₂/TiO₂ 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 PtSe₂/TiO₂ NRs Schottky junction for UV photodetector[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(20): 2025001.
- [14] Ouyang W X, Teng F, Fang X S. High performance BiOCl nanosheets/TiO₂ nanotube arrays heterojunction UV photodetector: the influences of self-induced inner electric fields in the BiOCl nanosheets[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(16): 1707178.
- [15] Manga K K, Wang J Z, Lin M, et al. High-performance broadband photodetector using solution-processible PbSe-TiO₂-graphene hybrids[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(13): 1697-1702.
- [16] Zheng W J, Li X C, Dong C X, et al. Fabrication of a visible light detector based on a coaxial polypyrrole/TiO₂ nanorod heterojunction[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(85): 44868-44871.
- [17] Zheng W J, Dong Y N, Li T T, et al. MgO blocking layer induced highly UV responsive TiO₂ nanoparticles based self-powered photodetectors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869: 159299.
- [18] Zu X H, Wang H, Yi G B, et al. Self-powered UV photodetector based on heterostructured TiO₂ nanowire arrays and polyaniline nanoflower arrays[J]. *Synthetic Metals*, 2015, 200: 58-65.
- [19] Xie Y R, Wei L, Li Q H, et al. Self-powered solid-state photodetector based on TiO₂ nanorod/spiro-MeOTAD heterojunction[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(26): 261109.
- [20] Wang H H, Ma L, Gan M Y, et al. Synthesis of polyaniline/HF partially etched-hierarchical porous TiO₂ microspheres composite with high electrochemical performance for supercapacitors[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20(2): 525-532.
- [21] Zheng L X, Yu P P, Hu K, et al. Scalable-production, self-powered TiO₂ nanowire-organic hybrid UV photodetectors with tunable performances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(49): 33924-33932.
- [22] Wang J J, Cao F F, Jiang L, et al. High performance photodetectors of individual InSe single crystalline nanowire[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(43): 15602-15603.
- [23] Luo L B, Yang X B, Liang F X, et al. Transparent and flexible selenium nanobelt-based visible light photodetector[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(6): 1942-1947.
- [24] Qin J K, Qiu G, Jian J, et al. Controlled growth of a large-size 2D selenium nanosheet and its electronic and optoelectronic applications[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 10222-10229.
- [25] Hu K, Chen H Y, Jiang M M, et al. Broadband photoresponse enhancement of a high-performance Se microtube photodetector by plasmonic metallic nanoparticles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(36): 6641-6648.
- [26] Hu K, Teng F, Zheng L X, et al. Binary response Se/ZnO p-n heterojunction UV photodetector with high on/off ratio and fast speed[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(1): 1600257.
- [27] Zheng L, Hu K, Teng F, et al. Novel UV-visible photodetector in photovoltaic mode with fast response and ultrahigh photosensitivity employing Se/TiO₂ nanotubes heterojunction[J]. *Small*, 2017, 13(5): 1602448.