

引用格式: SHI Minggang, MU Haichuan, QIAN Min. Fabrication and Photoresponse Study of the Photodetector Based on Novel NiO-Bi₂Te₃ Heterostructure[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(2):0251214

施名刚,牟海川,钱敏. 新型 NiO-Bi₂Te₃ 异质结光电探测器的制备与光响应性能研究[J]. 光子学报, 2022, 51(2):0251214

新型 NiO-Bi₂Te₃ 异质结光电探测器的 制备与光响应性能研究

施名刚,牟海川,钱敏

(华东理工大学 物理学院,上海 200237)

摘要:采用旋涂法制备氧化镍(NiO)薄膜,用化学气相沉积法在其表面生长碲化铋(Bi₂Te₃),形成 NiO/Bi₂Te₃ 异质结,采用 X 射线衍射、拉曼光谱、扫描电镜、能量色散光谱以及光致发光光谱来表征异质结材料。研究了 Ni²⁺ 浓度对光电探测器的光谱响应和光功率响应的影响。结果表明 Ni²⁺ 浓度为 0.5 mol/L 时器件表现出最佳的光响应性能。研究还发现 NiO 中掺入纳米金颗粒(Au NPs)可以显著提升器件的光响应性能。本文研究验证了在 FTO/NiO+Au NPs/Bi₂Te₃/Ag 结构中,两个内建电场和 Au NPs 对光响应性能提升的叠加效应,为 NiO 在光电探测领域的应用提供了借鉴。

关键词:氧化镍;碲化铋;纳米金;异质结;光电探测器

中图分类号:TN364

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20225102.0251214

0 引言

光电探测技术在科技、航空航天以及日常生活中具有广泛的应用。随着科学技术的日新月异,人们对光电探测器的成本和性能提出了新的要求。在无机半导体材料中,有关过渡金属氧化物的研究方兴未艾,拓扑绝缘体材料因展现出新奇的物理性质而被寄予厚望。

在过渡金属氧化物的大家族中,氧化镍(NiO)是一种重要的半导体材料。NiO 薄膜中由于存在 Ni²⁺ 空位,表现为直接带隙 P 型半导体^[1]。而且,NiO 的禁带宽度比较宽,约为 3.6~4.0 eV^[1],是一种很好的紫外光敏材料。然而,有关 NiO 材料的研究,大都集中于电致变色、空穴传输特性以及气敏传感器等方面,有关光电探测的报道较少,具有较大的探索空间。2020 年,MOHSIN M H 等^[2]用溶液-凝胶法,制备了基于 NiO/Si 异质结的光电探测器,并且研究了退火温度对 NiO 晶粒大小和探测器性能的影响。此外,PARK N 等^[3]报道了 NiO/ZnO 异质结紫外光电探测器,在 310 nm 的光照下,该器件表现出良好的整流特性和光电响应。实验中,NiO 的制备方法多样,比如:化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)、磁控溅射、分子束外延、溶胶-凝胶法等。其中,溶胶-凝胶法简单易行,制备成本低,得到的 NiO 薄膜质量高,具有广阔的应用前景。

在光电探测器的结构中,异质结可以促进光生电子-空穴对的分离,抑制其复合损耗,从而提高器件的响应率^[4]。因此,引入异质结是提高器件光电探测性能的可行方案。随着研究的深入,拓扑绝缘体展现出许多新奇的物理性质,比如:高载流子迁移率、特殊的能带结构、带隙可调等,从而在光电探测领域具有广阔的发展前景^[5]。在拓扑绝缘体中,碲化铋(Bi₂Te₃)是一种 N 型材料,被广泛地研究并应用于红外光的探测^[5]。LIU Juanjuan 等^[6]用分子束外延的方法直接在硅衬底上生长 Bi₂Te₃ 薄膜,形成 Si/Bi₂Te₃ 异质结,制备的器件在红外波段具有光响应。QIAO Hong 等^[7]制备出基于石墨烯/Bi₂Te₃ 异质结宽光谱光电探测器,在 532 nm、980 nm 和 1 550 nm 处都有光响应,比单纯的石墨烯具有更高的响应率和光电导增益。2018 年,YANG Ming 等^[8]

基金项目:国家自然科学基金(No. 61804054),上海市自然科学基金(No. 18ZR1410400)

第一作者:施名刚(1995—),男,硕士研究生,主要研究方向为半导体光电器件。Email: 1554862698@qq.com

导师(通讯作者):牟海川(1968—),男,副教授,博士,主要研究方向为有机光电器件及钙钛矿光电器件。Email: hcmu@ecust.edu.cn

钱敏(1985—),女,副教授,博士,主要研究方向为功能材料与器件物理。Email: mqian@ecust.edu.cn

收稿日期:2021-10-13;录用日期:2021-11-25

<http://www.photon.ac.cn>

将 Bi_2Te_3 和并五苯有机薄膜复合形成异质结,制备出垂直结构的光电探测器,该器件在室温下具有超快的响应速度,其探测范围覆盖可见光到中红外波段。

虽然NiO具备良好的紫外光探测能力,同时 Bi_2Te_3 的红外探测优势明显,但是关于这两种材料在光电探测方面的报道还是屈指可数,基于这两种材料的异质结光电探测器的研究更是寥寥无几。受此启发,本文将NiO与 Bi_2Te_3 复合形成异质结,利用界面处的内建电场以促进电子-空穴对的分离,成功制备出基于NiO/ Bi_2Te_3 异质结光电探测器。

本文以旋涂法制备NiO薄膜,然后在其表面生长 Bi_2Te_3 ,得到NiO/ Bi_2Te_3 异质结。研究了NiO浓度(即 Ni^{2+} 的浓度,分别为0.3 mol/L,0.5 mol/L和0.7 mol/L)以及NiO中掺入纳米金颗粒(Au Nanoparticles, Au NPs)对器件光电探测性能的影响。Au NPs的局域表面等离子体共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)效应会增强NiO对光的吸收,NiO与Au NPs之间形成的肖特基接触,会促使电子-空穴对的分离,从而提高器件的光响应性能^[9]。本文的研究,展示了NiO和 Bi_2Te_3 应用于光电探测的光明前景,并且验证了在过渡金属氧化物中掺入Au NPs以优化器件光电探测性能的可行性,为新型异质结光电探测器的研制提供了新的思路。

1 实验方法

1.1 原材料

硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$):纯度99%,Adamas-beta;乙二醇:纯度99%,Macklin;乙二胺:纯度99%,Alfa Aesar;氯金酸(HAuCl_4):AR纯,国药集团;碲化铋(Bi_2Te_3):纯度99.9%,Macklin;柠檬酸三钠盐($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$):AR纯,泰坦科技;原材料均没有进一步处理和提纯。

1.2 器件制备

1.2.1 衬底清洗

在制备器件前需要对衬底进行清洗。把FTO玻璃衬底依次用DECON90溶液、异丙醇和无水乙醇超声清洗,每个步骤超声10 min。用高纯氮气(N_2)吹干其表面,然后进行臭氧等离子体处理,温度120°C,时间10 min。

1.2.2 Au NPs溶液的配制

本文用Frens法合成Au NPs溶液。取15 mL HAuCl_4 溶液(0.01 wt%),搅拌加热至沸腾,然后滴加375 μL 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 溶液(1 wt%)。持续加热搅拌,直到溶液呈现酒红色,即可得到摩尔浓度为 2.43×10^{-4} mol/L的Au NPs溶液。

1.2.3 NiO薄膜的制备

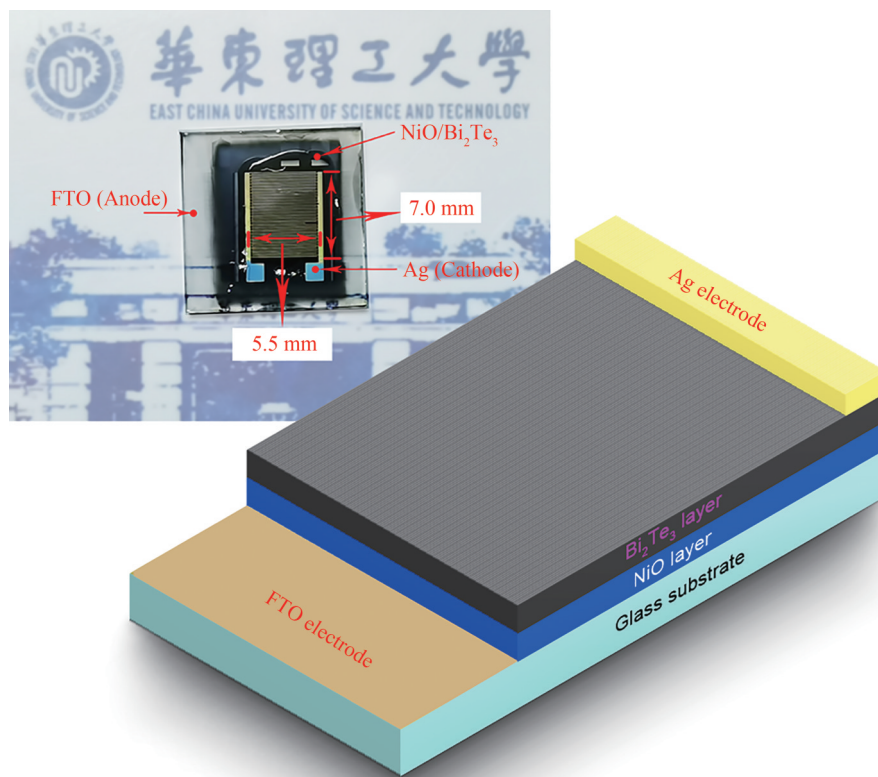
取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于乙二醇溶剂中,在70°C下搅拌加热3 h,并滴加相同摩尔剂量的乙二胺。静置24 h后,取40 μL 的溶胶滴在FTO玻璃上,旋涂制备NiO薄膜。旋涂参数为:3 500 r/min,时间35 s。然后在100°C加热10 min,并在450°C、大气气氛下退火1 h。在NiO中掺入Au NPs时,取0.5 mL的NiO(0.7 mol/L)溶液,将其与0.18 mL Au NPs溶液混合,并且超声10 min。最后得到的溶液中, Ni^{2+} 的浓度为0.5 mol/L,Ni与Au的元素摩尔比为8 000:1。

1.2.4 Bi_2Te_3 的制备

本文采用CVD法生长 Bi_2Te_3 薄膜。取适量的 Bi_2Te_3 粉末放置于管式炉(OTL1200对开式管式炉,南京大学仪器厂,中国)的中心温区,作为生长源,并利用 N_2 作为载气。生长衬底放置于气流的下游,距离生长源约18 cm。生长温度设置为520°C,生长时间1 h,生长气压为100 Pa, N_2 流量80 sccm。

1.2.5 制备电极

本文以FTO为底电极,通过紫外光刻法在 Bi_2Te_3 表面制备顶电极,形成垂直结构。首先,在FTO/NiO/ Bi_2Te_3 表面旋涂负性光刻胶,经过前烘、曝光、后烘、显影等一系列步骤,得到电极图案。再把样品转移到多源气相沉积系统(LN386SA,立宁真空技术研究所,中国)中,蒸镀Ag电极。Ag电极的蒸镀速率为0.2 nm/s,厚度为80 nm。蒸镀完成后,将样品浸泡于去胶液中,70°C水浴加热15 min,得到图形化的顶电极。得到的器件结构为FTO/NiO or NiO+Au NPs/ Bi_2Te_3 /Ag,如图1所示。

图1 NiO-Bi₂Te₃异质结光探测器结构示意图(插图为实物图)Fig. 1 Schematic diagram of the photodetector based on NiO/Bi₂Te₃ heterostructure (the inset shows the real device)

1.3 表征测试

1.3.1 材料表征

本文用X射线衍射(D8 Advance达芬奇, BRUKER AXS GMBH, 德国)来表征材料的晶体结构特征;用透射电子显微镜(FEITECNAI, G2F20, 美国)来观察 Au NPs的微观尺寸;用紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda 950, PerkinElmer, 美国)来测试材料的吸收光谱;用激光拉曼光谱仪(LabRAM HR, HORIBA Jobin Yvon, 法国)来研究分子振动频率信息;用场发射扫描电镜(Nova Nano SEM 450, FEI, 美国)观察样品的表面形貌;用稳态/瞬态荧光光谱仪(FLS1000型, 爱丁堡, 英国)来测试样品的光致发光(Photoluminescence, PL)光谱。

1.3.2 器件测试

器件的光谱响应、光功率响应以及动态开关响应,皆由实验室自搭建的光探测平台测得。光探测平台主要包括弧光灯光源(GLORIA-X500X, 卓立汉光, 中国)、光栅光谱仪(Omni-λ3005, 卓立汉光, 中国)、探针台和半导体参数仪(Keithley 4200A, Keithley, 美国)等组成。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征与分析

本文通过X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)来研究材料的晶体结构,结果如图2(a)所示。对于不同浓度的NiO样品,在 2θ 为 37.1° 和 43.4° 的位置均出现了衍射峰,分别对应于NiO的(111)和(200)晶面,说明旋涂制备的NiO薄膜在退火后形成了良好的结晶。根据Debye-Scherrer公式,可以计算出晶粒的大小

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中, D 为晶粒的大小, K 是Scherrer常数, λ 是X射线的波长, β 为衍射峰的半峰宽, θ 是衍射角度。本文计算得出Ni²⁺浓度为0.3 mol/L、0.5 mol/L和0.7 mol/L样品衍射峰的半峰宽与晶粒尺寸,结果如表1所示。从中可知,随着样品浓度的变高,衍射峰的半峰宽变窄,晶粒尺寸变大。这是因为浓度越高,在退火时会有更多的Ni²⁺参与结晶,更利于NiO晶粒的生长。

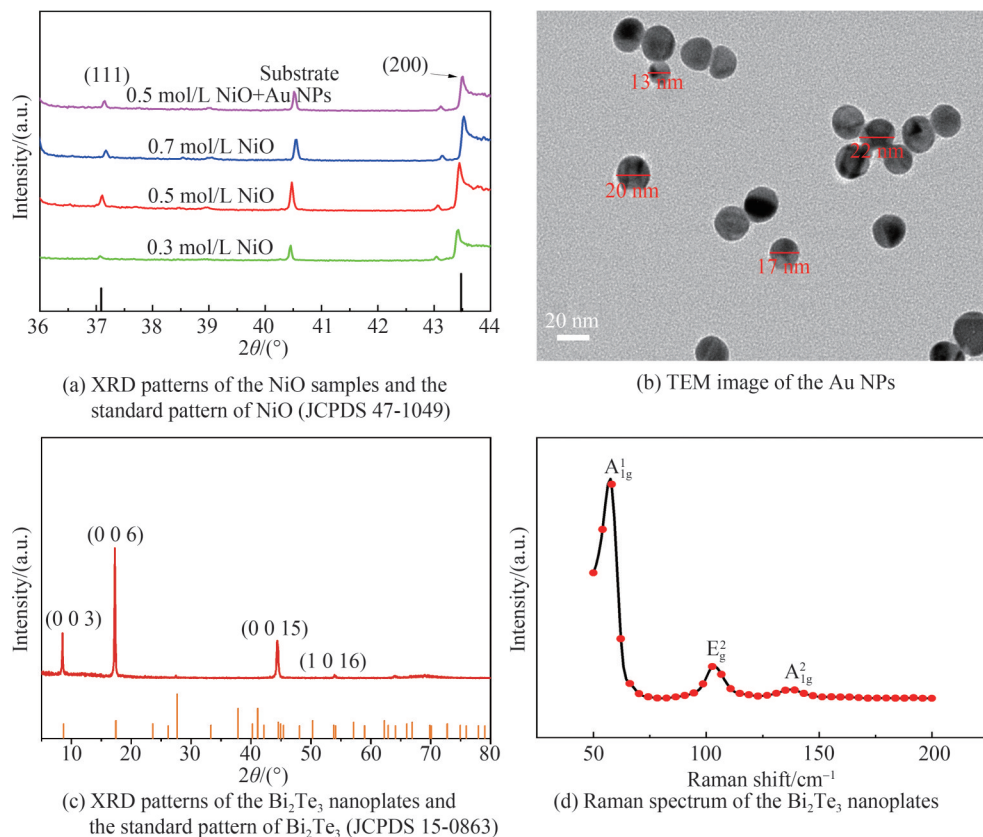


图2 NiO、Au NPs 以及 Bi_2Te_3 样品的 XRD、TEM 与 Raman 表征结果
Fig. 2 XRD patterns, TEM image and Raman spectrum of NiO, Au NPs and Bi_2Te_3

表 1 不同浓度 NiO 样品的 XRD 衍射半峰宽与晶粒尺寸

Table 1 XRD peak's FWHM and grain size of the NiO samples with different Ni^{2+} concentration

Sample	K	λ/nm	β/rad	$2\theta/(\circ)$	D/nm
NiO (0.3 mol/L)	0.89	0.154	0.007 97	43.603	18
NiO (0.5 mol/L)	0.89	0.154	0.006 88	43.542	20
NiO (0.7 mol/L)	0.89	0.154	0.005 49	43.622	25

另外, NiO 中掺入 Au NPs 后, 在特征峰位置也出现了 XRD 衍射峰, 说明 Au NPs 的掺入, 并没有对 NiO 的结晶质量产生较大影响。用透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 观察 Au NPs 的粒径, 发现其直径在 13~22 nm 之间, 如图 2(b) 所示。图 2(c) 为 Bi_2Te_3 的 XRD 结果, 主要在 2θ 为 8.7° 、 17.5° 和 44.6° 的位置出现了衍射峰, 分别对应于 Bi_2Te_3 的 (003)、(006) 和 (0015) 等晶面^[10]。此外, 本文还测试了 Bi_2Te_3 的拉曼光谱, 结果如图 2(d) 所示。 Bi_2Te_3 三个主要拉曼峰在 59 cm^{-1} 、 103 cm^{-1} 和 138 cm^{-1} 附近, 分别对应了 A_{1g}^1 、 E_g^2 和 A_{1g}^2 振动模式^[7]。上述结果与报道的以机械剥离法制备 Bi_2Te_3 的测试结果类似, 说明用 CVD 法制备的 Bi_2Te_3 质量高, 结晶度好, 可以和机械剥离法得到的样品相媲美^[11]。

样品的表面形貌对器件性能有较大影响。本文用场发射扫描电镜 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) 观察了 NiO 样品的表面形貌, 如图 3(a)、(b) 和 (c) 所示。不同浓度的 NiO 样品在表面形貌上存在些许差异, 但是晶粒大小和分布大致相同。 Bi_2Te_3 的 FESEM 图像如图 3(d) 所示, 其形貌多表现为三角形、缺角三角和六边形, 这和文献中报道的一致^[10]。图 3(e) 为样品的截面 FESEM 图像, 可以清楚地看到 NiO 层和 Bi_2Te_3 纳米片。另外, 对 NiO/ Bi_2Te_3 的复合结构进行能量分布面扫描分析 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS), 可以清晰地看到 Ni、O、Bi 和 Te 等元素的分布, 如图 3(f) 所示。

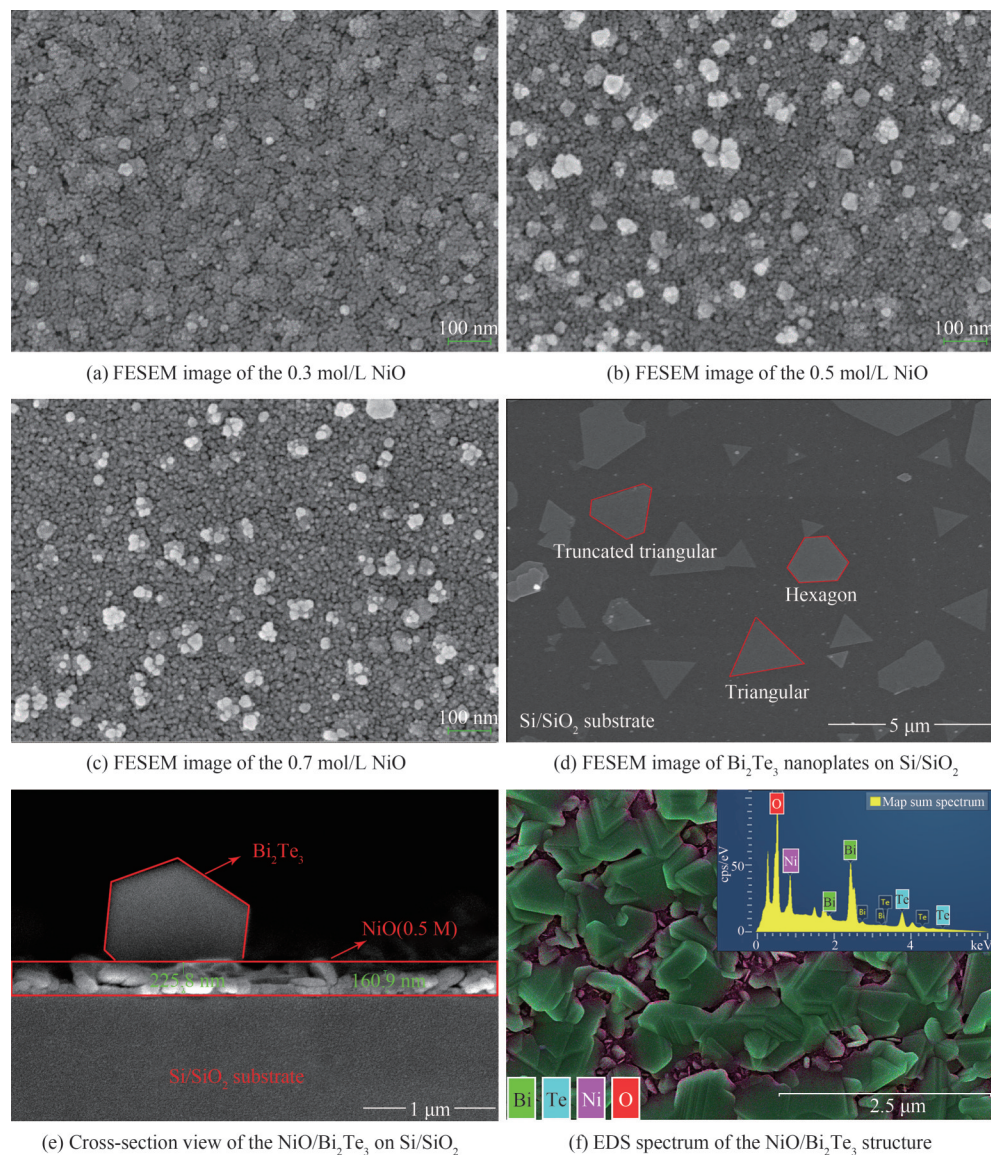


图3 样品的表面形貌 FESEM 图像和元素分析 EDS 结果
Fig. 3 FESEM image of the morphology and EDS results of the elements analysis

此外,本文还测试了不同浓度 NiO 的吸收光谱和 PL 光谱。如图 4(a) 所示,不同浓度的 NiO 吸收峰都在紫外区域,且浓度越大,吸收峰越强。在 0.5 mol/L 的 NiO 样品中掺入 Au NPs 后吸收峰的强度明显变强,说明 Au NPs 的 LSPR 效应增强了 NiO 对紫外光的吸收。比较吸收峰的位置发现,随着 Ni²⁺ 浓度的变小,峰位发生了轻微的蓝移,这可能和 Ni²⁺ 缺陷密度有关。当 Ni²⁺ 浓度降低时,没有足够的 Ni²⁺ 参与结晶形成 NiO 薄膜,导致薄膜中存在较多的 Ni²⁺ 缺陷。根据 Burstein-Moss 效应, Ni²⁺ 缺陷密度的升高,会导致 NiO 薄膜的费米能级向下移动并进入价带,使得其光学带隙变宽,从而导致紫外吸收峰向短波长方向移动^[12, 13]。基于吸收光谱测试结果,本文采用 450 W 的氙灯作为光源,以波长为 355 nm 的单色光激发样品,测得样品在 425~475 nm 区间的 PL 光谱如图 4(b) 所示。首先,所有样品的 PL 峰都在 446 nm 附近,在强度上存在较大差异。其中 0.3 mol/L 的样品 PL 强度最弱,这是因为其浓度太低,对 355 nm 激发光的吸收较小。0.5 mol/L 和 0.7 mol/L 对应的样品的 PL 强度比较接近,0.7 mol/L 的略小一点。这可能是由于 0.7 mol/L 样品的内部存在较多的缺陷,光生载流子多被缺陷俘获,从而降低了光致发光的复合几率,使得 PL 峰相对较弱。此外,掺入 Au NPs 后, NiO 的 PL 明显降低,这是因为 Au NPs 的存在,会淬灭部分激子,并降低电子-空穴对的复合几率,从而使得 PL 强度变小^[14]。

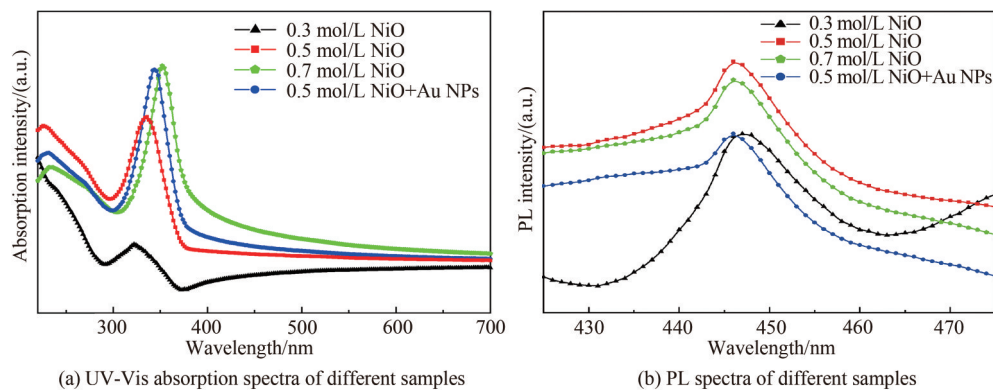


图4 NiO与NiO+Au NPs样品的吸收光谱与PL光谱
Fig. 4 UV-Vis absorption and PL spectra of the NiO and NiO+Au NPs

2.2 NiO浓度对器件光电探测性能的影响

Ni^{2+} 的摩尔浓度会影响NiO旋涂成膜的质量,从而会对器件的光电探测性能产生影响。因此,本文首先研究了不同 Ni^{2+} 浓度下器件的光探测性能。设置 Ni^{2+} 的摩尔浓度分别为:0.3 mol/L、0.5 mol/L、0.7 mol/L,制备出基于FTO/NiO/ Bi_2Te_3 /Ag结构的器件以测试其光电响应。光电流(I_{ph})是由光照下的亮电流(I_{light})减去暗电流(I_{dark})得到,反映了光辐射引起的电流增益,定义为

$$I_{\text{ph}} = I_{\text{light}} - I_{\text{dark}} \quad (2)$$

首先,本文控制光功率密度(P_{density})为 1.96 mW/cm^2 ,测试了0.3 mol/L、0.5 mol/L、和0.7 mol/L器件在不同波长下 I_{ph} 随电压(V_{bias})的变化曲线,结果如图5(a)、(b)和(c)所示。从中可知, Ni^{2+} 浓度为0.5 mol/L的器件的光电流最大,在波长为380 nm,偏压为3 V时, I_{ph} 达到了 $489 \mu\text{A}$ 。相同条件下,0.3 mol/L的器件因浓度太低,对光的吸收率较低,从而 I_{ph} 较小;0.7 mol/L的器件因缺陷较多,光生载流子多被缺陷俘获,从而 I_{ph} 也较小,这一结果与前文吸收光谱和PL光谱的结果相符。此外,同一器件在不同波长下的光电流不同,这是因为不同波长的光子能量不同,激发产生的载流子数目也不一样,经过NiO/ Bi_2Te_3 异质结的分离后,NiO中的空穴浓度(或 Bi_2Te_3 中的电子浓度)不同,从而在外电路中表现为不同的光电流^[15]。

此外,本文还计算了不同器件的响应率(Responsivity, R)

$$R = \frac{I_{\text{ph}}}{P} = \frac{I_{\text{light}} - I_{\text{dark}}}{P_{\text{density}} S} \quad (3)$$

式中, P 是照射到器件上的有效光功率, P_{density} 是光功率密度, S 为照射到器件的有效光斑面积,且 $S=0.2448 \text{ cm}^2$ 。基于前文的光电流测试结果,提取 $V_{\text{bias}}=3 \text{ V}$ 时的 I_{ph} 数据并代入式(3),可得到不同器件在不同波长下的响应率,结果如图6所示。通过比较不同器件的响应率可以发现,响应率的最大值出现在380 nm附近,这是因为NiO是一种宽禁带半导体,主要吸收的是紫外光^[2],这一点可以在NiO的吸收光谱中得到佐证。另外,对比不同器件的光谱响应率可知,0.5 mol/L器件的响应率最大,380 nm光照下达到了 1019 mA/W ,其次是0.7 mol/L的器件(458 mA/W)和0.3 mol/L的器件(282 mA/W)。相比之下,0.3 mol/L和0.7 mol/L会因为 Ni^{2+} 的摩尔浓度太低或太高,使得材料对光的吸收较弱或内部缺陷较多,进而导致其响应率相对较小。这一点,与前文中吸收光谱和PL光谱的结果相一致。总体而言,器件表现出较好的响应率,最主要得益于NiO对紫外光的有效吸收以及NiO和 Bi_2Te_3 界面处形成的良好的异质接触。NiO吸收了入射光子的能量后,其价带的电子会被激发到导带中,产生电子空穴对。又由于NiO/ Bi_2Te_3 异质结的存在,电子空穴对会被内建电场有效的分离,电子注入到 Bi_2Te_3 中,空穴留在NiO中,在外加电场的作用下被两端电极收集,形成光电流。

此外,本文测试了器件在不同光功率密度下的光电响应。固定光的波长为380 nm,偏压 $V_{\text{bias}}=3 \text{ V}$,改变光的功率大小,测试得到 I_{ph} 随光功率密度的变化,如图7(a)所示。结果表明, I_{ph} 随着光功率密度的增大而变大。这是因为光功率密度越大,单位时间内有更多的光子照射到器件表面,从而能激发产生更多的电子-空穴对^[2],在内建电场的作用下,更多的电子注入到 Bi_2Te_3 中,从而使得回路中的电流更大。图7(b)是器件

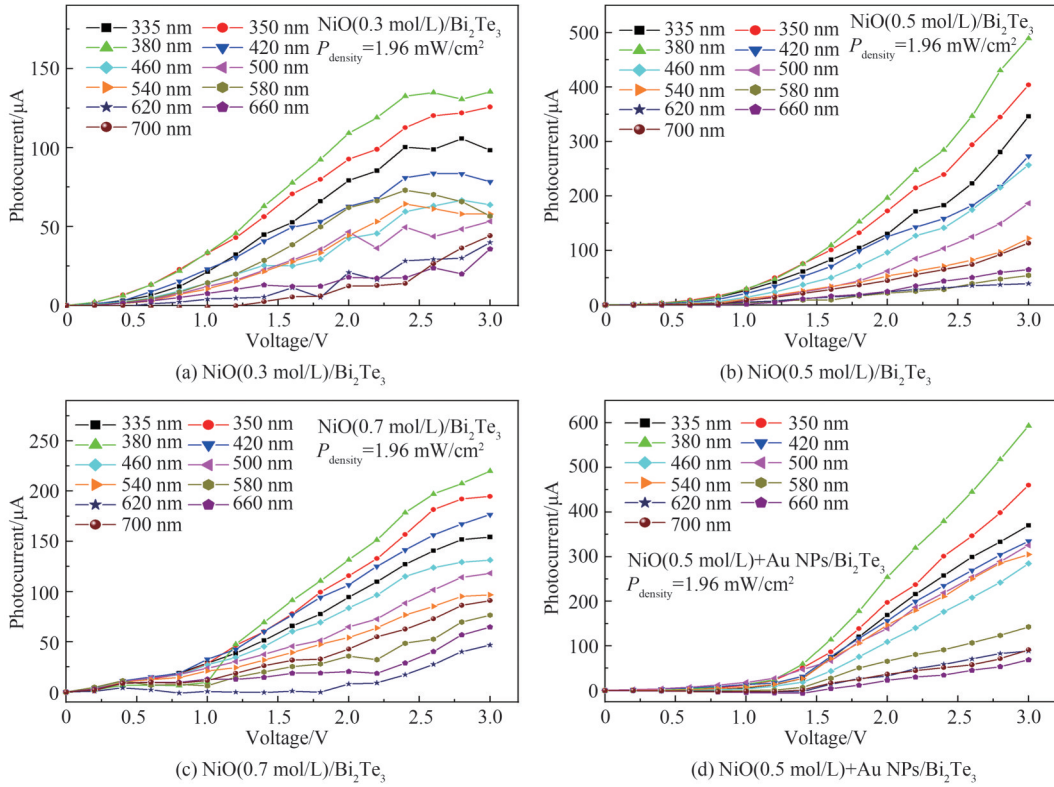


图5 器件的光电流曲线

Fig. 5 Photocurrents of the devices

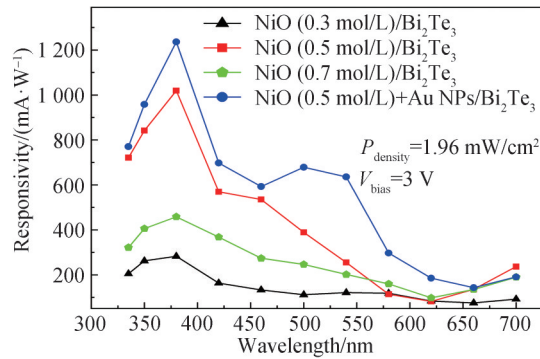


图6 不同器件的光谱响应率对比

Fig. 6 Responsivity comparison of different devices

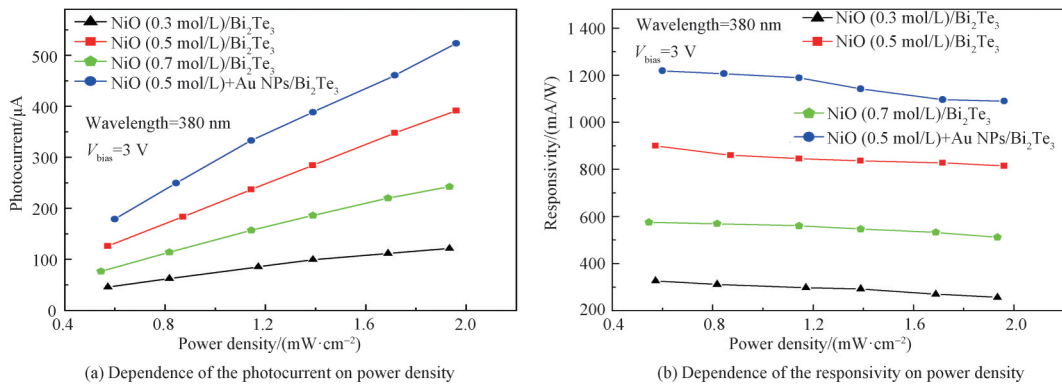


图7 器件的光电流和响应率随入射光功率密度的变化关系

Fig. 7 Dependence of the photocurrent and responsivity on incident light power density

的响应率随光功率密度的变化关系。与光电流变化趋势不同的是,响应率随着光功率密度的增大而减小。这是因为光功率密度增大时,光生载流子浓度变高,削弱了NiO/Bi₂Te₃之间的内建电场^[7],导致电子-空穴对的分离过程被抑制,电子与空穴的复合概率变大,从而器件的响应率变小。此外,比较不同浓度器件的响应率可知,0.5 mol/L器件的响应率最大,0.7 mol/L次之,最小的是0.3 mol/L,这一结果与前文的结论一致。

2.3 掺入 Au NPs对器件光电探测性能的影响

研究显示,掺入 Au NPs引起的LSPR效应会增强过渡金属氧化物对光的吸收,从而提升器件的光电探测性能^[16]。因此,本文进一步研究了NiO中掺入 Au NPs对器件光电探测性能的影响。首先,对比掺 Au NPs前后器件在 $V_{\text{bias}}=3\text{ V}$ 时的暗电流发现,掺入 Au NPs后器件的暗电流减小为 $328\ \mu\text{A}$,而掺 Au NPs前0.3 mol/L、0.5 mol/L和0.7 mol/L所对应的器件的暗电流分别为 $718\ \mu\text{A}$ 、 $632\ \mu\text{A}$ 和 $398\ \mu\text{A}$,如图8所示。这是因为 Au NPs会与NiO形成肖特基势垒,NiO导带中的电子注入到 Au NPs,电子浓度降低,从而暗电流变小。然后,测试了掺入 Au NPs后的器件在不同波长下的光电流数据($P_{\text{density}}=1.96\ \text{mW}/\text{cm}^2$),结果如图5(d)所示。基于光电流数据计算得出掺入 Au NPs后器件在不同波长下的光响应率,结果如图6所示。相比于NiO(0.5 mol/L)/Bi₂Te₃器件,掺 Au NPs后的器件对380 nm光的响应率由 $1\ 019\ \text{mA}/\text{W}$ 提高到 $1\ 236\ \text{mA}/\text{W}$,响应率得以明显提升,这源于 Au NPs的LSPR效应增强了NiO对紫外光的吸收。此外,在500~540 nm的波长范围内,器件的响应率也得到了提高,这是因为激发态的光子发生了非辐射跃迁,把能量传递给了电子,产生“热电子”^[17]。能量高于肖特基势垒的热电子直接注入到NiO的导带中^[18],从而增大了光电流。最后,固定波长为380 nm,改变光功率密度,测得其响应率与功率密度的关系如图7(b)所示。器件的响应率随着功率密度的增大而减小,这和前文的结论一致。

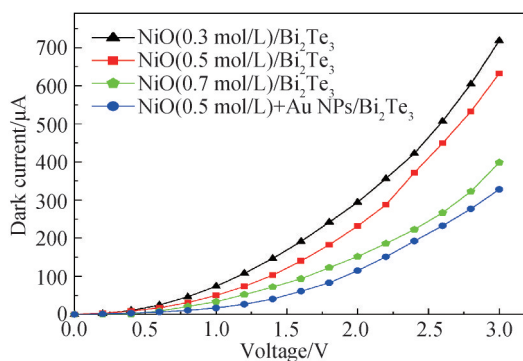


图8 器件的暗电流

Fig. 8 Dark currents of different devices

2.4 器件的光电探测性能

为了描述器件对弱光的探测能力,本文推导得到器件的归一化探测率 D^* ,其表达式^[19]为

$$D^* = \frac{I_{\text{ph}}\sqrt{S}}{P_{\text{density}}S\sqrt{2qI_{\text{dark}}}} \quad (4)$$

式中, q 为电子的电荷量。代入相关的数值,计算得出掺入 Au NPs的器件在380 nm处的探测率达到了最大值 5.97×10^{10} Jones,说明器件对380 nm具有较好的弱光探测能力。此外,本文基于测得数据计算了器件的增益(Gain)。增益表征的是器件每吸收一个光子,可以产生的载流子数目,其表达式为^[20]

$$\text{Gain} = \frac{I_{\text{ph}}hc}{qP_{\text{density}}S\lambda} = R \frac{hc}{q\lambda} \quad (5)$$

式中, h 为普朗克常数,取 $6.626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$, c 为光速 $3 \times 10^8\ \text{m}/\text{s}$, λ 是光的波长。计算得出器件在380 nm处的光电增益约为400%。这一数值远超过了100%,在其他文献报道中,也多有增益值大于100%的情况,但其中的增益机制还有待进一步研究^[21]。增益还可以定义为载流子寿命与渡越时间的比值。本文中器件的增益大于100%,可能是因为载流子寿命大于其渡越时间,可以在沟道内被多次传输从而产生增益^[22]。对比可知,在NiO中掺入 Au NPs后,器件的性能得到有效的提高,如表2所示。

表2 不同器件的光电探测性能对比

Table 2 Comparison of some key parameters of different devices

Device structure	$I_{ph}/\mu A$	Responsivity/(mA·W ⁻¹)	Detectivity/(Jones)	Gain
NiO(0.3 mol/L)/Bi ₂ Te ₃	135	282	9.2×10^9	90%
NiO(0.5 mol/L)/Bi ₂ Te ₃	489	1 019	3.5×10^{10}	330%
NiO(0.7 mol/L)/Bi ₂ Te ₃	220	458	2.0×10^{10}	149%
NiO(0.5 mol/L)+Au NPs/Bi ₂ Te ₃	593	1 236	5.9×10^{10}	400%

光探测器的另一个重要参数就是器件的开关特性。光电流能否稳定的在亮、暗态之间切换,是其能否走向实用的重要指标。为此,本文测试了器件在掺 Au NPs 和不掺 Au NPs 两种情况下的开关响应,波长 380 nm, $V_{bias}=3$ V, 光功率密度为 1.96 mW/cm², 结果如图 9(a)和(b)所示。定义器件的开关比(S_w)为亮电流(I_{light})比上暗电流(I_{dark})^[23]

$$S_w = \frac{I_{light}}{I_{dark}} \quad (6)$$

对于未掺 Au NPs 的器件,其开关比约为 1.6,而掺入 Au NPs 器件的开关比达到了 2.1。这说明 Au NPs 的掺入,可以有效地提高器件的开关比,使得器件对明暗光强的变化更加灵敏。进一步,本文研究了其中的一个时间周期,求得器件的响应时间,如图 9(c)和(d)所示。定义亮态电流上升到稳定值的 90% 所需要的时间为上升时间(T_r),下降到 10% 所用的时间为下降时间(T_d)。对于未掺入 Au NPs, T_r 和 T_d 分别为:154 ms 和 124 ms;而掺入 Au NPs 后,器件的响应时间 T_r 和 T_d 缩短到 92 ms 和 62 ms。因为 Au NPs 的掺入,会加速电子-空穴对的分离,从而缩短开关响应时间,进而提高器件的响应速率。

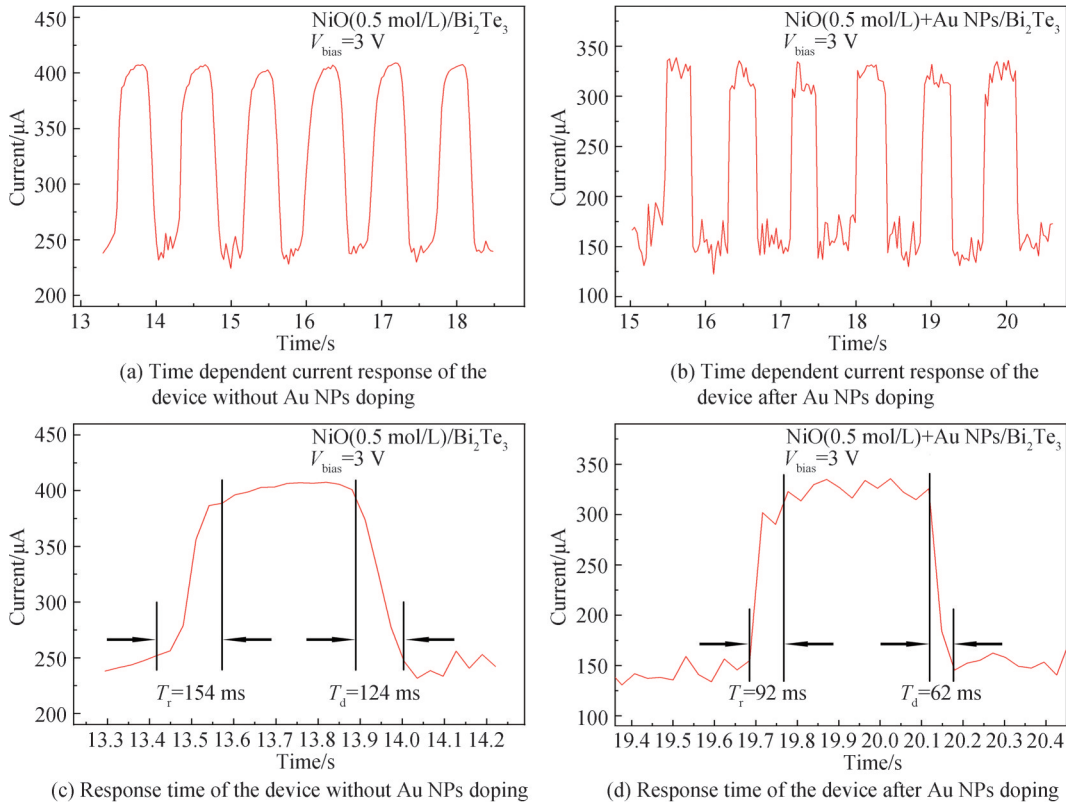


图9 器件的开关响应和响应时间

Fig. 9 The time dependent current response and the devices' response time

本文的器件结构为FTO/NiO/Bi₂Te₃/Ag,其中FTO的费米能级高于NiO,形成欧姆接触^[24]。Ag的费米能级高于Bi₂Te₃,Bi₂Te₃/Ag之间亦可形成欧姆接触^[25]。图10(a)为Bi₂Te₃和NiO异质结的能带结构示意图。NiO为P型半导体材料,其费米能级为-4.9 eV^[26, 27],而Bi₂Te₃为N型,其费米能级为-4.3 eV^[4],当二者

紧密接触时,由于费米能级的差异, Bi_2Te_3 导带中的电子会注入到NiO中,在 Bi_2Te_3 一侧形成空间电荷区,内建电场由 Bi_2Te_3 指向NiO。该内建电场,会导致 Bi_2Te_3 的能带向上弯曲,NiO的向下弯曲,并且阻止载流子的继续扩散,最终达到平衡状态。当NiO吸收的光子能量足够大时,价带中的电子激发到导带中,在价带留下空穴。导带中的电子在内建电场的作用下注入到 Bi_2Te_3 中,空穴留在NiO中,在外电场作用下表现为光电流。

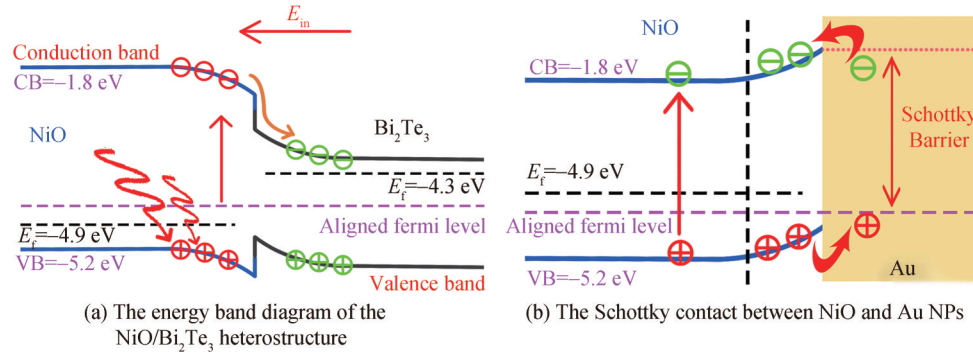


图10 能带结构示意图

Fig. 10 Schematic diagram of the energy band

图10(b)为Au NPs和NiO肖特基接触的能带结构示意图。由于费米能级的差异,Au NPs和NiO接触时,NiO导带中的电子注入到Au NPs中,在NiO的一侧形成空间电荷区,产生一个由NiO指向Au NPs的电场^[24]。该内建电场使得光生电子注入到NiO中,之后光生电子再经过 Bi_2Te_3 和NiO之间内建电场(方向由 Bi_2Te_3 指向NiO)的作用,注入到 Bi_2Te_3 中,然后被电极收集产生光电流。实验结果证明了两个内建电场对光电流提升的叠加效应。此外,Au NPs会与入射光发生相互作用,使得光波被束缚在其周围,极大地提高了Au NPs周围的光场密度^[28],增强了NiO对光的吸收,故而能产生更多的光生载流子,增大外电路中的光电流,提高器件的响应率。而且,Au NPs的热电子效应也可以进一步改善器件的光电响应。当光子传播到Au NPs表面时,一部分处于激发态的光子会通过非辐射跃迁将能量传递给周边的电子,形成热电子。只有能量大于肖特基势垒的热电子,才能克服势垒注入到NiO中,对光电流产生贡献。

3 结论

制备了基于NiO/ Bi_2Te_3 异质结光电探测器,研究了NiO的浓度和掺入Au NPs对器件性能的影响。结合材料的表征结果与光电性能的测试,发现NiO的最优浓度为0.5 mol/L,此浓度下的器件对波长为380 nm光的响应率达到了1 019 mA/W。此外,掺入Au NPs可以改善器件的光电探测性能。Au NPs的LSPR效应会增强NiO对光的吸收,将器件的响应率提高到1 236 mA/W,归一化探测率达到了 5.97×10^{10} Jones,光电增益达到了400%。而且Au NPs与NiO之间的肖特基接触会加速电子-空穴对的分离,将器件的上升与下降时间分别缩短到92 ms和62 ms。实验结果证明了两个内建电场对光电流提升的叠加效应,即光生电子在Au NPs与NiO肖特基结的作用下注入到NiO的导带中,再经过 Bi_2Te_3 和NiO之间异质结的内建电场注入到 Bi_2Te_3 的导带中形成光电流。本文的研究,初探了NiO在光电探测领域的应用前景,验证了在过渡金属氧化物中掺入Au NPs以优化光电性能的可行性,为新型异质结光电探测器的研制提供了新的思路。

参考文献

- [1] SATO H, MINAMI T, et al. Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 1993, 236: 27-31.
- [2] MOHSIN M H, HAIDER M J, Al SHIBAANY Z Y A, et al. Synthesis of NiO/Si Using Sol-Gel as a Photosensor[J]. Silicon, 2021, (8-9):1-9.
- [3] PARK N, SUN K, SUN Z, et al. High efficiency NiO/ZnO heterojunction UV photodiode by sol-gel processing[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1:7333.
- [4] YAO Jiandong, ZHENG Zhaoqiang, YANG Guowei. Layered-material WS_2 /topological insulator Bi_2Te_3 heterostructure photodetector with ultrahigh responsivity in the range from 370 to 1550 nm[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4: 7831-7840.

- [5] ZHANG Yuping, TANG Libin. Research progress in photodetectors based on topological insulators [J]. *Infrared Technology*, 2020, 42(1): 1-9.
张玉平,唐利斌. 拓扑绝缘体光电探测器研究进展[J]. *红外技术*, 2020, 42(1):1-9.
- [6] LIU Juanjuan, LI Yaoyao, SONG Yuxin, et al. Bi₂Te₃ photoconductive detectors on Si [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110: 141109.
- [7] QIAO Hong, YUAN Jian, XU Zaiquan, et al. Broadband photodetectors based on graphene-Bi₂Te₃ heterostructure [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 1886-1894.
- [8] YANG Ming, WANG Jun, ZHAO Yafei, et al. Three-dimensional topological insulator Bi₂Te₃/organic thin film heterojunction photodetector with fast and wideband response from 450 to 3500 nanometers [J]. *ACS Nano*, 2019, 13: 755-763.
- [9] NAKAMURA K, OSHIKIRI T, UENO K, et al. Properties of plasmon-induced photoelectric conversion on a TiO₂/NiO p-n junction with Au nanoparticles [J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 7: 1004-1009.
- [10] HAO Guolin, QI Xiang, YANG Liwen, et al. Growth and surface potential characterization of Bi₂Te₃ nanoplates [J]. *AIP Advances*, 2012, 2: 012114.
- [11] ZHANG Xingchao, PAN Rui, HAN Jiayue, et al. Recent progress and prospects of topological quantum material-based photodetectors [J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(1): 43-65.
张兴超,潘锐,韩嘉悦,等. 拓扑量子材料光电探测器研究进展[J]. *中国光学*, 2021, 14(1): 43-65.
- [12] CHU J, PENG X Y, DASARI K, et al. The shift of optical band gap in W-doped ZnO with oxygen pressure and doping level [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 54: 73-77.
- [13] ZHANG J P, HE G, ZHU L Q, et al. Effect of oxygen partial pressure on the structural and optical properties of ZnO film deposited by reactive sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(24):9414-9421.
- [14] AFTAB M, BUTT M Z, ALI D, et al. Optical and electrical properties of NiO and Cu-doped NiO thin films synthesized by spray pyrolysis [J]. *Optical Materials*, 2021, 119: 111369.
- [15] NAKAMURA K, OSHIKIRI T, UENO K, et al. Hot-carrier separation induced by the electric field of a p-n junction between titanium dioxide and nickel oxide [J]. *Chemistry Letters*, 2021, 50: 374-377.
- [16] PEI J N, JIANG D Y, TIAN C G, et al. Effect of Pt NPs in the film on the performances of ZnO-based metal-semiconductor-metal structured ultraviolet photodetector [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64: 067802.
裴佳楠,蒋大勇,田春光,等. 包埋Pt纳米粒子对金属-半导体-金属结构ZnO紫外光电探测器性能的影响[J]. *物理学报*, 2015, 64(6): 067802.
- [17] CLAVERO C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8: 95-103.
- [18] PESCAGLINI A, MARTIN A, CAMMI D, et al. Hot-electron injection in Au nanorod-ZnO nanowire hybrid device for near-infrared photodetection [J]. *Nano Letters*, 2014, 14: 6202-6209.
- [19] LIU J L, WANG H, LI X, et al. Ultrasensitive flexible near-infrared photodetectors based on Van der Waals Bi₂Te₃ nanoplates [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484: 542-550.
- [20] ZHANG H, ZHANG X, LIU C, et al. High-responsivity, high-detectivity, ultrafast topological insulator Bi₂Se₃/silicon heterostructure broadband photodetectors [J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 5113-5122.
- [21] LIU J L, WANG H, LI X, et al. High performance visible photodetectors based on thin two-dimensional Bi₂Te₃ nanoplates [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 798: 656-664.
- [22] WANG H P, LI S, LIU X, et al. Low-dimensional metal halide perovskite photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: e2003309.
- [23] SUN M, XU Z, YIN M, et al. Broad-band three dimensional nanocave ZnO thin film photodetectors enhanced by Au surface plasmon resonance [J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 8924-8930.
- [24] VISHESH MANJUNATH et al. Oxidized Nickel films as highly transparent HTLs for inverted planar perovskite solar cells [J]. *Solar Energy*, 2019, 193 : 387-394.
- [25] WANG Zhenhua, LI Mingze, YANG Liang, et al. Broadband photovoltaic effect of n-type topological insulator Bi₂Te₃ films on p-type Si substrates [J]. *Nano Research*, 2017, 10: 1872-1879.
- [26] PARK J H, SEO J, PARK S, et al. Efficient CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells employing nanostructured p-Type NiO electrode formed by a pulsed laser deposition [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 4013-4019.
- [27] 张佳业,张洪良. P型透明导电氧化物NiO的电子结构及电学性能研究[C]. 2018第二届全国太阳能材料与太阳能电池学术研讨会摘要集, 2018.
- [28] HE Weidi, SU Dan, WANG Shanjiang, et al. Progress of surface plasmon nanostructure enhanced photodetector (Invited) [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2021, 50(1): 20211014.
何伟迪,苏丹,王善江,等. 表面等离子体纳米结构增效的光电探测器进展(特邀)[J]. *红外与激光工程*, 2021, 50(1): 20211014.

Fabrication and Photoresponse Study of the Photodetector Based on Novel NiO–Bi₂Te₃ Heterostructure

SHI Minggang, MU Haichuan, QIAN Min

(School of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: As a significant p-type semiconductor, NiO is widely studied for its gas sensing and electrochromism characteristics, whereas researches concerning its photodetection properties are rarely reported. Herein, we fabricated a photodetector based on NiO/Bi₂Te₃ heterostructure and studied the influence of NiO's concentrations as well as the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) effect of the Au NPs on the device's photoresponse.

For the device fabrication, NiO film was spin-coated on the FTO glass, followed by baking and annealing to form high quality crystal film. Then, Chemical Vapor Deposition (CVD) method was adopted to lay Bi₂Te₃ nanoplates on the NiO film, forming the NiO–Bi₂Te₃ heterostructure. Finally, the device was achieved via photolithographic process and Ag electrodes deposition, featuring a vertical structure with FTO working as the anode and Ag serving as the cathode.

X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) results demonstrate the favorable crystal quality of NiO film and Bi₂Te₃ nanoplates. Energy Dispersive Spectrometer (EDS) image manifests the uniform distribution of different elements and Photoluminescence (PL) spectra were applied to study the mechanism of electron-hole separation. All these results could be condensed to the point that the NiO film with the concentration of 0.5 mol/L shows the optimal crystal quality and the doping of Au NPs aids the separation of electron-hole pairs. Furthermore, we also performed photo-electric tests to evaluate the influence of the NiO concentration and the results show that the device achieves optimal response with the concentration of NiO fixed at 0.5 mol/L, which meshes well with the characterizing results.

In addition, tests regarding photoresponse to wavelength, power density and on/off switching were conducted in ambient environment. With the presence of Au NPs, the maximum responsivity (R) of the device reaches 1236 mA/W, about 21% higher compared to that of the pristine NiO, owing to the boosted light absorption caused by the LSPR effect of Au NPs. To elucidate the weak signal detecting ability, the specific detectivity (D^*) of the device is calculated and it attains the value of 5.97×10^{10} Jones. Besides, the photo gain exceeds 400%, indicating that there are more than 4 photoexcited carriers generated by per absorbed photon. Beyond that, the formation of Schottky contact between NiO and Au NPs will facilitate the separation of electron-hole pairs, thus accelerating the response process and shrinking the rise time (T_r) and decay time (T_d) to 92 ms and 62 ms, respectively. The study corroborates the enhancement of photoresponse resulted from the two internal electrical field due to the introduction of NiO/Bi₂Te₃ junction and Au/NiO Schottky junction as well as the LSPR effect from Au NPs.

This research offers a feasible approach for the realization of NiO-based photodetector and sheds light on the enormous potential of the NiO's application in photodetection.

Key words: Nickel Oxide; Bismuth Telluride; Au nanoparticles; Heterojunction; Photodetector

OCIS Codes: 040.5160; 160.6000; 230.5160; 230.5170