

Au/TiO₂ 复合纳米结构增强热电子光电探测器宽谱响应性能

郭思彤¹, 邱开放², 王文艳^{1*}, 李国辉², 翟爱平², 潘登², 冀婷², 崔艳霞^{2,3*}

- (1. 太原理工大学 物理学院, 山西 太原 030024;
2. 太原理工大学 光电工程学院, 山西 太原 030024;
3. 兴县经开区铝镁新材料研发有限公司, 山西 吕梁 035300)

摘要: 宽谱响应光电探测器在图像传感和光通信等领域应用前景广阔。金属微纳结构通过激发表面等离子共振效应可高效产生热载流子, 将它们与宽带隙半导体构成异质结构, 便可利用热载流子开发出低成本宽谱响应光电探测器。研究设计了一种基于 Au/TiO₂ 复合纳米结构的热电子光电探测器。其中 TiO₂ 层经退火后形成尺度约为百纳米的凹凸结构, Au 纳米颗粒层与用作电极的保形 Au 膜共同组成了激发表面等离子共振的纳米结构。由于 Au/TiO₂ 复合纳米结构的协同作用, 该器件在 400~900 nm 范围内具有宽谱光吸收性能, 器件的平均光吸收效率为 33.84%。在此基础上, 该器件能够探测 TiO₂ 本征吸收波段以外的入射光子。例如, 在 600 nm 波长处, 器件的响应率为 9.67 μA/W, 线性动态范围为 60 dB, 器件的上升/下降响应速度分别为 1.6 ms 和 1.5 ms。此外, 利用有限元法进行了仿真计算, 通过电场分布图验证了 Au/TiO₂ 复合纳米结构中所激发的丰富表面等离子共振效应是其实现宽谱高效探测的原因所在。

关键词: 光电探测器; 表面等离子共振; 金属纳米结构; 热电子; 宽谱

中图分类号: TN363 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20220464

0 引言

光电探测器在图像传感、光通信、安全监测等领域应用广泛。传统光电探测器主要基于半导体感光原理, 这类器件只能吸收能量高于半导体带隙的光子, 导致其响应波段受到了限制^[1]。为了拓宽其工作带宽, 可利用金属作为感光材料, 通过引入微纳结构激发表面等离子共振效应, 能够增强光吸收。当金属微纳结构吸收光子后, 会产生大量的高能载流子, 即热载流子, 包含热电子与热空穴两类。这些热电子或热空穴越过金属-半导体界面, 进入半导体中后被传输到对电极, 便形成了光电流^[2-6]。其中, 由金属与

n 型半导体构成的热载流子型光电探测器中收集的是热电子, 可称之为热电子光电探测器, 较之由金属与 p 型半导体构成的热空穴型光电探测器更为常见。该策略在光催化等光电子器件中也得到了广泛关注^[3,7-9]。需要指出的是, 基于热载流子的光电探测器通常具有比较低的外量子效率, 只有当器件的暗电流足够低时, 才能表现出相对可观的亮暗电流比^[10-16]。对于多数金属-半导体-金属结构, 只有形成肖特基接触才能有效地抑制暗电流, 达到热载流子信号不被背景噪声淹没的目的^[17-21]。

已经报道的有关热电子光电探测器的工作中, 常见的是采用周期性金属微纳结构实现宽谱光电响

收稿日期: 2022-07-05; 修订日期: 2022-11-28

基金项目: 国家自然科学基金 (U21A20496, 61922060, 61905173, 61775156, 61805172, 12104334, 62174117); 山西省自然科学基金面上青年基金 (20210302123154, 20210302123169); 山西省回国留学人员科研资助项目 (2021-033); 山西浙大新材料研究院基础研究类项目 (2021SX-FR008); 吕梁市高层次科技人才引进专项项目 (Rc2020206, Rc2020207)

作者简介: 郭思彤, 女, 硕士生, 主要从事偏振微纳光学器件方面的研究。

导师(通讯作者)简介: 王文艳, 女, 副教授, 博士, 主要从事光电探测器件等方面的研究。

通讯作者: 崔艳霞, 女, 教授, 博士, 主要从事微纳光学器件方面的研究。

应。例如, Wu 等人设计了一种基于一维周期性 Ag 纳米光栅结构的 TiO_2 热电子光电探测器, 通过相位匹配优化了其在 1550 nm 波长处的表面等离子共振强度, 实现了 0.1 mA/W 的响应率^[22]。Knight 等人提出了一种基于二维周期性 Au 纳米矩形阵列结构的 Si 热电子光电探测器, 通过激发局域表面等离子共振模式有效拓宽了器件的响应光谱, 使其在 1200~1600 nm 波段内均具有光电响应, 并在 1250 nm 波长下实现了 10 $\mu\text{A}/\text{W}$ 的峰值响应率^[2]。Fang 等人在两片单层石墨烯之间插入了七聚体 Au 纳米圆盘二维阵列结构, 在可见光及近红外波段内实现了 20% 的内量子效率, 其中器件在 785 nm 波长下响应率达到了 13 mA/W^[23]。但这类金属纳米结构尺寸单一, 激发的表面等离子共振波段相对较窄, 并且这些规则金属纳米结构的制作工艺较为复杂, 成本较高。

相比于周期性金属纳米结构^[8,24-25], 通过热退火工艺制得的随机分布金属纳米颗粒 (NPs) 的尺寸多样, 能够在宽谱范围内激发表面等离子共振模式, 基于此可有效拓宽热载流子型光电探测器的响应带宽。例如, 2014 年, Nazirzadeh 等人在平直 Si 衬底上经退火制备了一层 Au NPs, 在 Au NPs 上继续沉积一层掺铝的氧化锌 (AZO) 透明阳极后制得光电探测器, 该器件在 Si 本征吸收波段以外具有显著的光电响应, 其响应率在 1300 nm 和 1550 nm 波长下分别为 2 mA/W 和 600 $\mu\text{A}/\text{W}$ ^[26]。2017 年, Qi 等人在 Si 金字塔纳米结构上经退火制备了随机分布 Au NPs, 并在其上方继续制备氧化铟锡 (ITO) 透明阳极后制得光电探测器, 该器件在 1000~1600 nm 波段内的平均光吸收效率接近 70%, 且在 1300 nm 波长下器件响应率达到 5 mA/W^[27]。在这些研究中, 随机分布的金属 NPs 起到了宽谱感光的作用, 使得热载流子型光电探测器的响应带宽得到了有效拓展。

文中设计了一种由 Au 纳米颗粒 (Au NPs) 与顶层保形 Au 膜 (Au-film) 共同组成的表面等离子共振纳米结构, 该结构作为感光元件, 与具有凹凸纳米结构的 TiO_2 薄膜和 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 衬底共同构建了结构为 FTO/ TiO_2 /Au NPs/Au-film 的热电子

光电探测器。利用 Au/ TiO_2 复合纳米结构充分激发的表面等离子共振效应使器件在 400~900 nm 入射波长范围内具有宽谱光电响应性能, 且器件平均光吸收效率为 33.84%, 在 600 nm 波长处的峰值外, 量子效率和响应率分别为 0.002%、9.67 $\mu\text{A}/\text{W}$, 线性动态范围为 60 dB, 器件在其响应波段范围内表现出较快的光电响应速度。将设计的金属/介质复合纳米结构引入热电子光电探测器中, 为制备工艺简单的宽光谱热电子光电探测技术提供了一种新思路。

1 器件制备方法与形貌表征

图 1 (a) 为所设计的基于 Au/ TiO_2 复合纳米结构热电子光电探测器的结构示意图, 其结构式为 FTO/ TiO_2 /Au NPs/Au-film。其中, Au NPs/Au-film 为产生和发射热电子的表面等离子共振纳米结构, 半导体 TiO_2 用来接收和传输热电子。由于 Au 与 TiO_2 两者的能级差为 0.9 eV, 从而形成了肖特基结, 器件中各功能层的能级结构如图 1 (b) 所示。器件的实验制备流程为: 在清洁好的 FTO 玻璃基底上通过真空磁控溅射法依次沉积厚度分别为 20 nm 和 4 nm 的 TiO_2 膜和 Au 膜, 之后将制备好的 FTO/ TiO_2 /Au-film 样品置于 500 $^\circ\text{C}$ 的空气环境中退火处理 3 h, 退火后 TiO_2 膜和 Au 膜将分别形成具有百纳米凹凸结构的 TiO_2 膜层和 Au 纳米颗粒层 (Au NPs, 粒径约为 15 nm), 形成 FTO/ TiO_2 /Au NPs 样品, 最后在该样品上同样采用真空磁控溅射法沉积 20 nm 厚的 Au 膜 (Au-film), 至此器件 FTO/ TiO_2 /Au NPs/Au-film 制备完成。随后, 通过扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi SU8010) 以及原子力显微镜 (AFM, Park NX10) 分别对实验制备器件的侧视和俯视形貌进行表征, 结果如图 1 (c) 和 (d) 所示。可以看出, TiO_2 膜层表面呈现出百纳米尺度的凹凸结构, 如图中黄色箭头标记所示, 并且器件顶部的 Au NPs/Au-film 复合金属纳米结构的表面具有明显的颗粒状凸起形貌, 如图中白色箭头标记所示, (图 1 (d) 中的白色颗粒为 Au NPs 和 Au-film 共同构成的纳米结构, 材料为 Au), 证明器件顶部的 Au NPs/Au-film 复合纳米结构具有明显的保形特征。

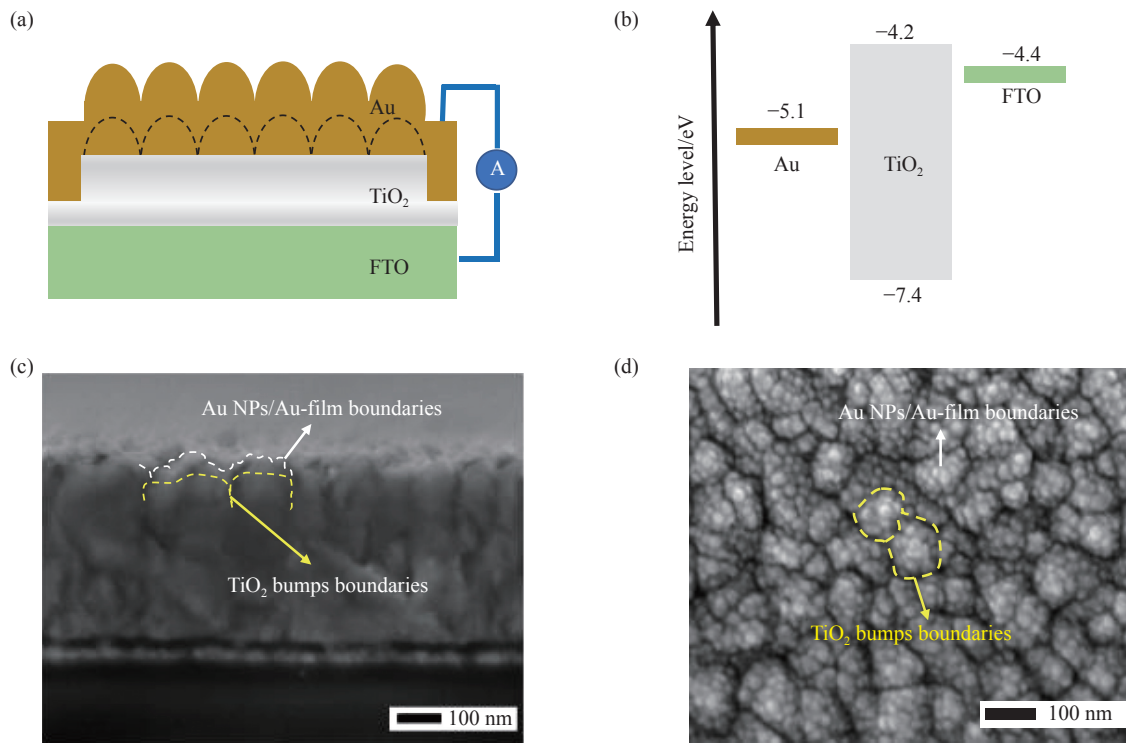


图 1 (a) 基于 Au/TiO₂ 复合纳米结构的热电子光电探测器结构示意图; (b) 器件中各功能层的能级结构图; (c) 器件的 SEM 侧视图; (d) 器件的 SEM 俯视图

Fig.1 (a) Schematic diagram of the proposed HEPD based on Au/TiO₂ composite nanostructure; (b) Structural diagram of the energy levels of the materials used in the proposed HEPD; (c), (d) Cross-sectional and top-view SEM images of the proposed device respectively

2 器件光电性能表征

图 2 (a) 为具有不同 TiO₂ 膜层厚度 (t_{TiO_2}) 器件在暗态下的 $I-V$ 曲线图, 可以看出, 当 t_{TiO_2} 较小时 (如 15 nm), 器件的暗电流随外加电压升高而显著增加, 这是由于较薄的 TiO₂ 膜层经退火后变得不连续, 导致部分 Au 纳米颗粒与 FTO 直接接触形成欧姆接触而引起。此时器件在非零偏压下 TiO₂ 层中产生的自由载流子数量低于外部电路注入的载流子, 因此, 为保证热载流子信号不被背景噪声所淹没, 文中的研究器件均工作在 0 V 偏压下, 且 TiO₂ 膜厚度设置为 20 nm。使用紫外可见分光光度计 (Agilent Cary5000) 对器件的光吸收谱进行表征, 从图 2 (b) 中可以看出, 器件在 400~900 nm 波段内具有宽谱光吸收特性, 平均光吸收效率为 33.84%。器件通过半导体分析仪 (Agilent B1500A) 测量获得的响应率、外量子效率以及线性动态范围均

呈现宽谱响应特征, 如图 2 (c)、(d) 所示。且在 600 nm 照射条件下, 响应率、外量子效率达到峰值, 分别为 9.67 $\mu\text{A}/\text{W}$ 、0.002%。导致外量子效率较低的因素主要有以下几点: 首先, 热退火形成的 Au NPs 尺寸较大, 不利于热载流子的激发^[28]; 其次, Au-TiO₂ 界面处形成了肖特基势垒, 在减小暗电流的同时也降低了热载流子的注入效率^[29]; 最后, 在外加偏置电压为 0 V 的条件下, TiO₂ 薄膜的导电率较低, 进一步阻碍了热电子的传输^[30]。此外, 器件的线性动态范围为 60 dB, 如图 2 (e) 所示。众所周知, TiO₂ 是一种宽禁带半导体材料, 其本征光吸收波段在 400 nm 以下^[31], 故该器件在 400~900 nm 波段内的光电响应性能来源于表面等离子体纳米结构 Au NPs/Au-film 激发的高能电子 (即热电子), 热电子在 Au/TiO₂ 肖特基界面处的产生及传输过程如图 2 (f) 所示。

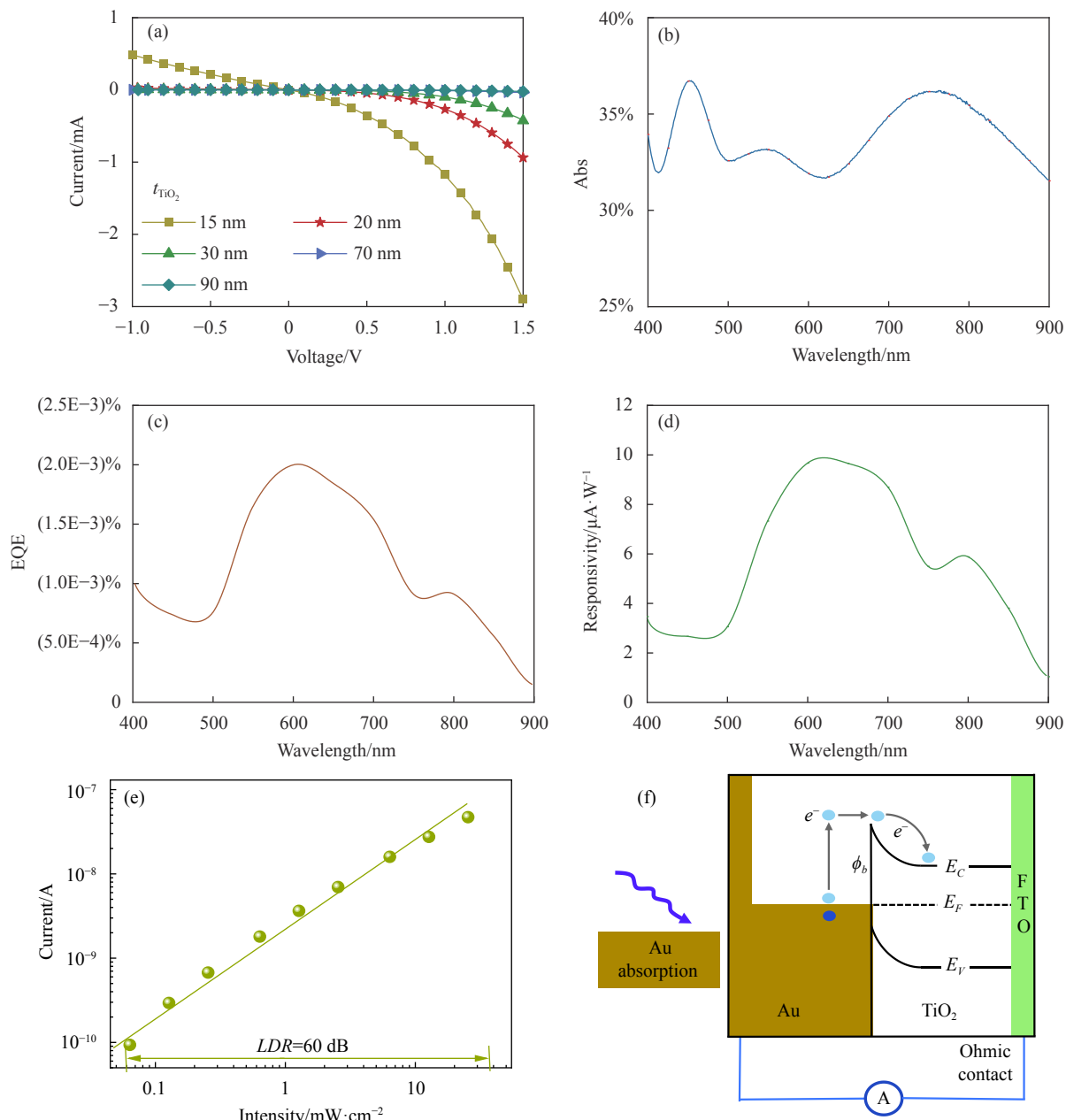


图 2 (a) 具有不同 TiO₂ 膜厚度 (t_{TiO_2}) 器件的暗态 $I-V$ 曲线图。器件在偏压 0 V、 $t_{\text{TiO}_2} = 20$ nm 时的性能表征图; (b) 光吸收谱; (c) 外量子效率; (d) 响应率; (e) 线性动态范围。 (f) 热电子在 Au/TiO₂ 肖特基界面处的产生及传输示意图

Fig.2 (a) $I-V$ curves of devices with different thicknesses of TiO₂ film (t_{TiO_2}) in the dark state. The response characteristics of the device with $t_{\text{TiO}_2} = 20$ nm under 0 V bias: (b) Absorption spectra; (c) External quantum efficiency (EQE); (d) Responsivity; (e) Linear dynamic range. (f) Schematic diagram of hot electron generation and transfer process over the Au/TiO₂ Schottky barrier

进一步, 通过半导体分析仪 (Agilent B1500A) 测试了器件的响应速度。从图 3 (a) 中可以看出, 器件在 850 nm 光照条件下的上升与下降响应速度分别

为 1.6 ms 和 1.5 ms, 且该器件在 375~850 nm 波段内的上升与下降响应速度平稳地分布在 1.5~1.8 ms 之间, 如图 3 (b) 所示。

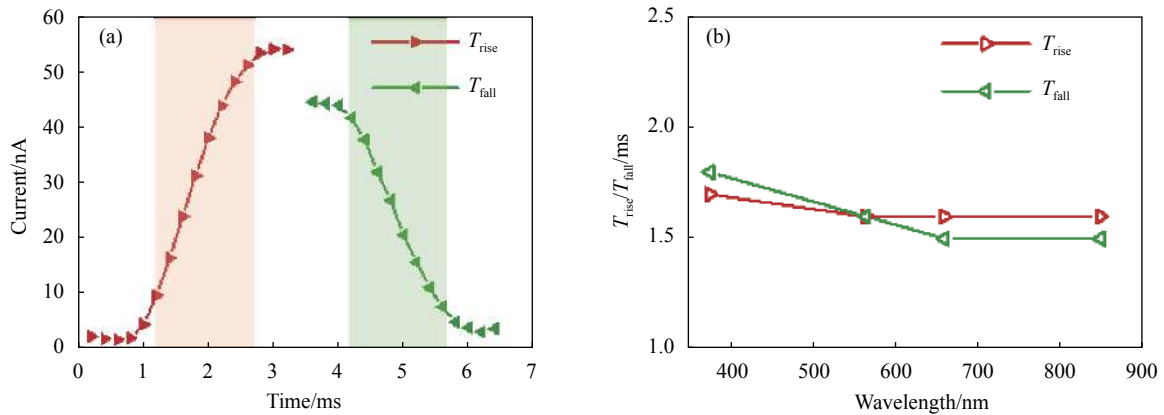


图 3 器件在 0 V 偏压下的上升/下降响应速度: (a) 照射波长 850 nm; (b) 照射波长变化范围为 375~850 nm

Fig.3 The rise and fall response speeds of the device under 0 V bias: (a) Under the illumination wavelength of 850 nm; (b) Under the illumination wavelength range varying from 375 nm to 850 nm

3 器件结构优化与分析

器件中各功能层对其光电响应性能至关重要,研究了 TiO_2 膜厚度 (t_{TiO_2})、顶层保形 Au 膜厚度 (t_{Au}) 以及形成 Au NPs 的名义 Au 膜厚度 (t_{n-Au}) 变化对器件瞬态光电流和光吸收性能的影响。瞬态光电流通过照射波长为 850 nm 的 LED 光源 (Thorlabs M850L4 LED) 测试获得,光功率密度为 10.2 mW/cm^2 ,器件有效面积为 0.04 cm^2 。器件的光吸收谱同样通过紫外可见分光光度计 (Agilent Cary5000) 获得。

如图 4 (a) 所示,器件的瞬态光电流随 TiO_2 膜厚度 (t_{TiO_2}) 从 15 nm 增加到 90 nm 时呈现出先增加后减弱的趋势。当 $t_{TiO_2} = 20 \text{ nm}$ 时,瞬态光电流达到峰值 15.8 nA。但随着 t_{TiO_2} 进一步增加 (30~90 nm),器件的瞬态光电流不断下降,对应器件的平均光吸收效率也呈不断减弱趋势,如图 4 (b) 所示。主要原因有:一方面,较厚的 TiO_2 膜表面在退火后更为平整均匀,凹凸结构特征减弱不利于在其上保形制备的 Au 纳米结构中表面等离激元的充分激发,导致光吸收性能减弱;另一方面,较厚的 TiO_2 膜增加了热电子传输到 FTO 对电极的距离,不利于器件光电流的收集。这里,当 $t_{TiO_2} = 15 \text{ nm}$ 时,由于制备的 TiO_2 膜太薄,在高温退火后会出现薄膜不连续的现象,导致 Au 纳米结构与 FTO 电极导通,形成了欧姆接触,从而无法获得相应器件的光吸收测试谱。

从图 4 (c)、(d) 中可以看出,随着顶层保形 Au 膜厚度 (t_{Au}) 从 10 nm 逐渐增加到 40 nm 时,器件的瞬态

光电流及平均光吸收效率均呈现先增加后减弱的趋势。当 $t_{Au} = 20 \text{ nm}$ 时,瞬态光电流和平均光吸收效率均达到了峰值,分别为 26.1 nA 和 33.6%。当 t_{Au} 较薄时,如 $t_{Au} = 10 \text{ nm}$,尽管器件的平均光吸收效率为 24.37%,但其瞬态光电流几乎为零 (0.0025 nA),这是由于较薄的 t_{Au} 会导致其局部薄膜不连续,使得器件导电性能大幅降低而引起。而 t_{Au} 较厚时,例如 $t_{Au} = 40 \text{ nm}$,尽管器件的导电性能得到明显提升,但其瞬态光电流及平均光吸收效率相较于 $t_{Au} = 20 \text{ nm}$ 时均下降明显。这是因为较厚的 t_{Au} 使其保形特征减弱,以致表面等离激元共振增强器件光吸收效果减弱,从而热电子的产生率降低;同时,一定程度上增加了热电子到达肖特基结的传输距离,不利于热电子高效地注入到半导体 TiO_2 中。

接着,研究了形成 Au NPs 的名义 Au 膜厚度 (t_{n-Au}) 对器件光电响应性能的影响,因为不同的 t_{n-Au} 将直接影响该 Au 膜退火后形成的 Au NPs 尺寸及分布。如图 5 (a) 所示,随着 t_{n-Au} 从 2 nm 逐渐增加到 15 nm,器件的瞬态光电流同样呈现出先增加后减弱的趋势,且均优于未掺入 Au NPs 的参比器件 ($t_{n-Au} = 0 \text{ nm}$,即器件 FTO/ TiO_2 /Au-film)。当 $t_{n-Au} = 4 \text{ nm}$ 时,形成的 Au NPs 的粒径约为 15 nm,对应器件瞬态光电流达到峰值 21.6 nA,是参比器件的 9.63 倍。从图 5 (b) 中可以看出,随着 t_{n-Au} 值的变化,器件的平均光吸收效率的变化趋势类似于瞬态光电流曲线,当 $t_{n-Au} = 4 \text{ nm}$ 时器件光吸收性能最优。太薄的 t_{n-Au} (如 2 nm) 在退火操作后形成的 Au NPs 尺寸较小且排布均匀密集,不利

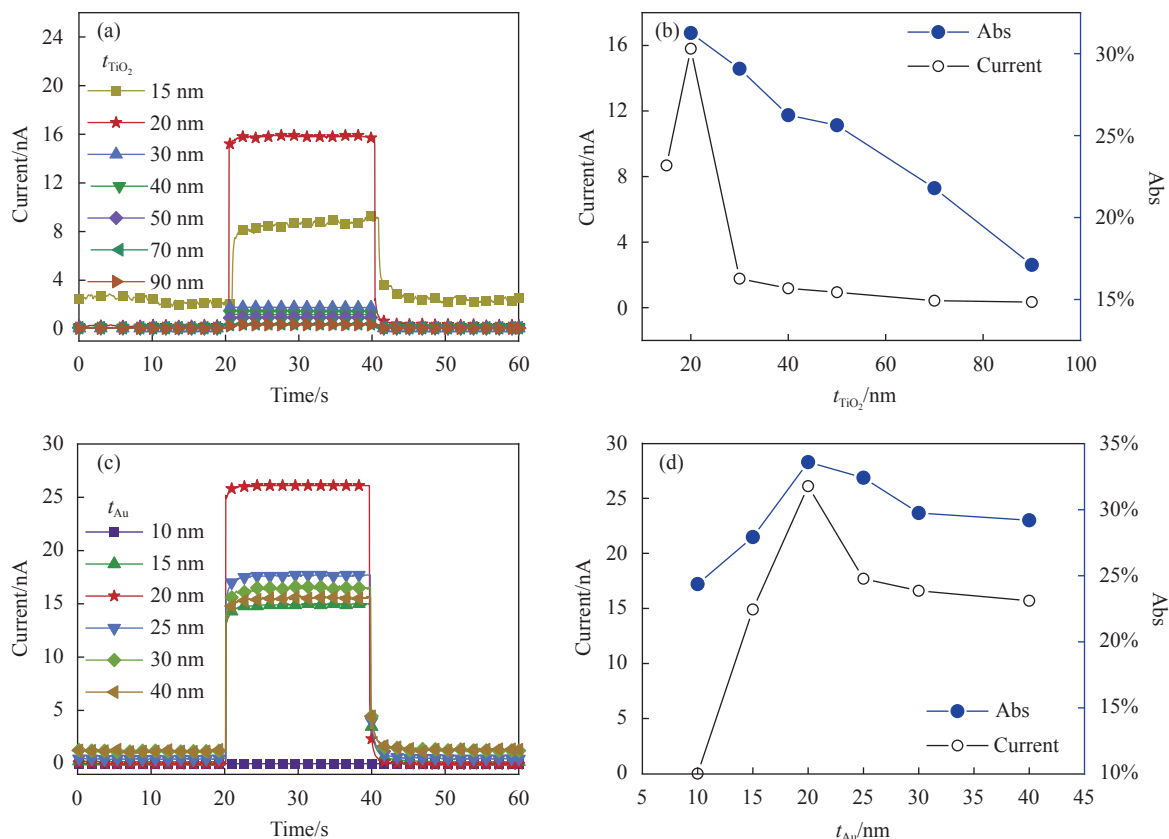


图 4 具有不同 TiO_2 膜厚度 (t_{TiO_2}) 和顶层保形 Au 膜厚度 (t_{Au}) 器件的响应性能对比: (a)、(c) 瞬态光电流的对比图; (b)、(d) 光电流与其对应的平均光吸收效率对比曲线图

Fig.4 Comparison of response performance of devices with different t_{TiO_2} and t_{Au} respectively: (a), (c) Transient photocurrents; (b), (d) Photocurrents and the corresponding average light absorption efficiencies

于表面等离激元共振的激发。而当 t_{n-Au} 大于 4 nm 时,形成的 Au NPs 尺寸较大且分布不均匀(如 $t_{n-Au} = 8$ nm 时,相应产生的 Au NPs 的粒径约为 45 nm),不利于 Au 材料中产生的热电子有效传输至肖特基结区^[32]。

针对上述瞬态光电流最优器件 ($t_{n-Au} = 4$ nm) 以及参比器件 ($t_{n-Au} = 0$ nm),进一步利用有限元法 (FEM) 对两者进行光学仿真计算,并对比研究了两者在 850 nm 波长下的电场分布。参比器件中顶层保形 Au -film 与 TiO_2 膜凸起高度均为 h (15 nm),晶格常数 $A = 200$ nm。最优器件 ($t_{n-Au} = 4$ nm) 在参比器件的基础上引入了简化的准周期 Au NPs 阵列结构, Au NPs 的长短半径分别固定为 $a = 30$ nm 和 $b = 15$ nm。仿真计算中,结构单元均沿 x 轴和 y 轴设周期性边界条件,顶部和底部为完美匹配层 (PML),入射光从顶层保形 Au -film 一侧照射,各功能层材料的折射率参考文献^[33-34]。如图 5 (c) 所示,参比器件的强电场分

布集中在由 TiO_2 膜凸起引起的保形顶层 Au 膜凹槽及拐角处。相比之下,图 5 (d) 所示的最优器件的强电场更多地分布在由 Au NPs 阵列排布引起的凹槽处,这归因于 Au 纳米结构激发的表面等离激元共振,特别在凹槽拐角处的强电场激发的热电子可更有效地进入 TiO_2 膜层以提高光电流收集率。

最后,研究了不同顶层保形金属薄膜 (Au -film、 Ag -film 和 Cu -film) 对器件瞬态光电流和光吸收性能的影响。选取 850 nm 波长照射器件为例进行详细说明。从图 6 (a) 中可以看出, Au -film 器件的瞬态光电流最优,而 Cu -film 器件的瞬态光电流最低 (0.061 nA),且含有 Au -film、 Ag -film 和 Cu -film 器件的平均光吸收效率也依次减弱,如图 6 (b) 所示。其中,尽管 Cu -film 器件平均光吸收效率也可达到 14.52%,但其瞬态光电流几乎为 0,原因在于 Cu 的光吸收损耗较大且其极易被氧化生成 CuO 从而降低了器件的导电性所致。而 Ag -film 器件相比于 Au -film 器件的表面等离

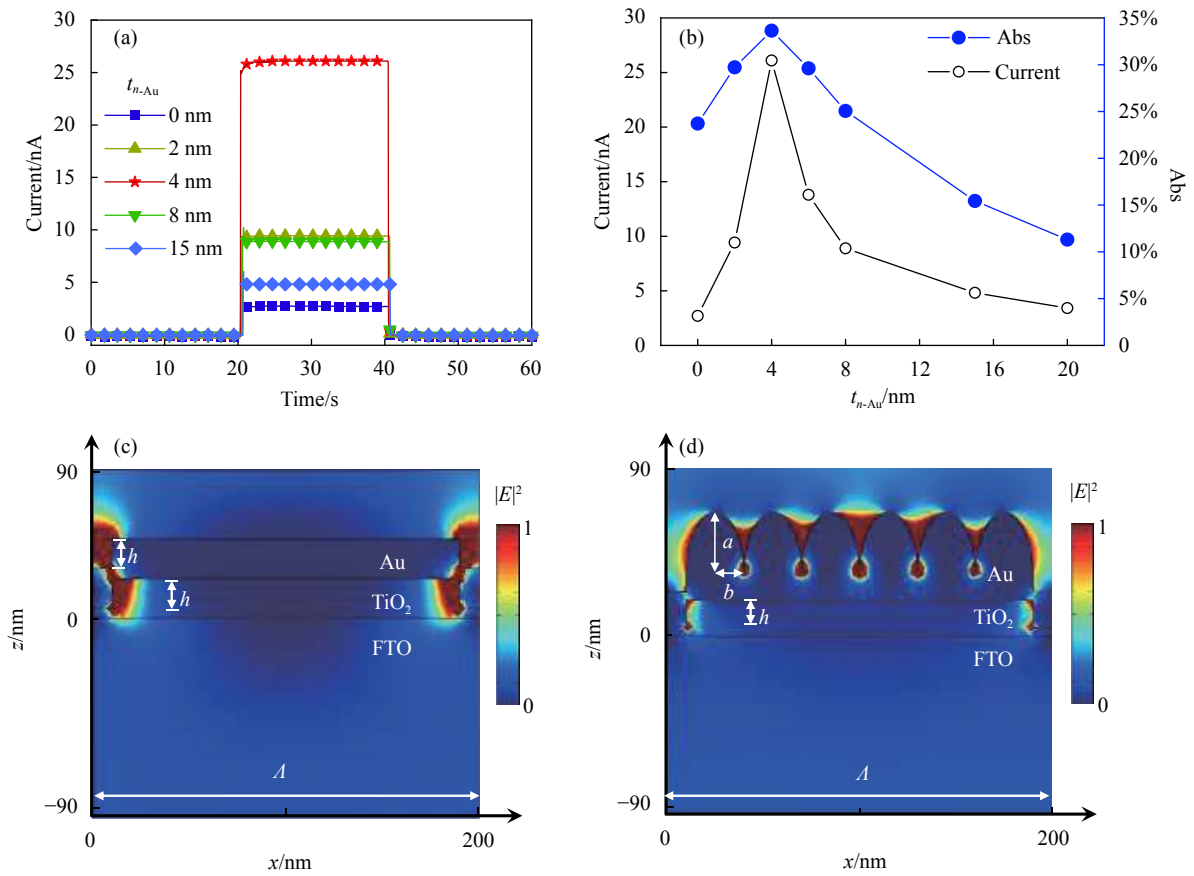


图 5 (a) 具有不同 t_{n-Au} 器件的瞬态光电流对比图; (b) 随 t_{n-Au} 变化的光电流及平均光吸收效率曲线对比图。归一化电场分布图 ($|E|^2$): (c) $t_{n-Au} = 4$ nm 时的最优器件及 (d) 参比器件

Fig.5 (a) Comparison of the transient photocurrents for the devices with different t_{n-Au} ; (b) Comparison diagram between the photocurrents and average absorption efficiencies of the devices with different t_{n-Au} . The normalized electric field distributions ($|E|^2$): (c) The optimal device with $t_{n-Au} = 4$ nm and (d) the reference device

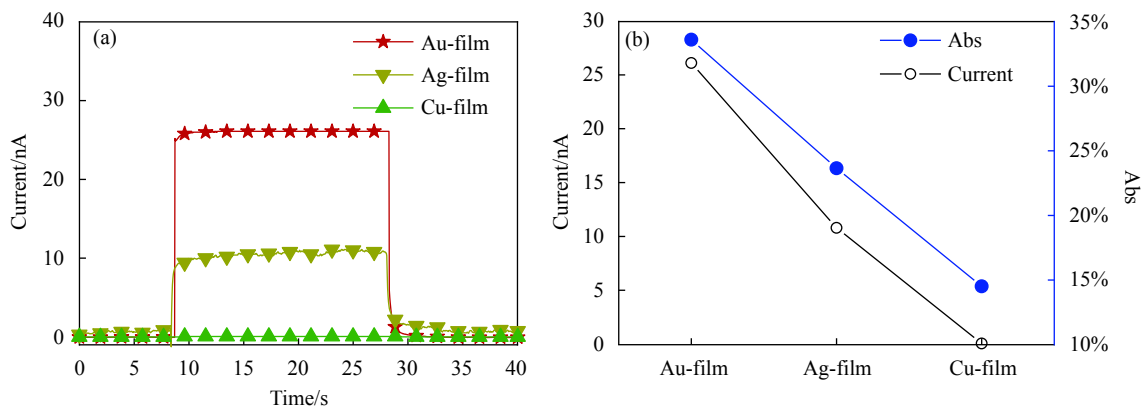


图 6 具有 Au-film、Ag-film、Cu-film 顶层保形金属膜器件的响应性能对比: (a) 瞬态光电流; (b) 光电流与其对应的平均光吸收效率

Fig.6 Comparison of response performance of devices with top conformal metal films of Au-film, Ag-film and Cu-film: (a) Transient photocurrents; (b) Photocurrents and the corresponding average light absorption efficiencies

激光共振波长会蓝移,故 Au-film 器件在 850 nm 照射波长下表面等离激元共振效应对器件光吸收增强更为明显,相应的器件瞬态光电流也更强。可见,顶层金属薄膜的选择对器件光电流响应性能的影响极为重要。

4 结论与展望

综上所述,文中设计研究了一种含有 Au/TiO₂ 复合纳米结构的表面等离激元型热电子光电探测器,其结构为 FTO/TiO₂/Au NPs/Au-film。在 Au/TiO₂ 复合纳米结构的协同作用下,器件表现出了宽光谱(400~900 nm)光电响应性能,且器件在 600 nm 照射波长下的响应率、外量子效率均达到了峰值,分别为 9.67 $\mu\text{A/W}$ 、0.002%,器件的线性动态范围为 60 dB。此外,当照射波长在 375~850 nm 范围内变化时,器件的上升与下降响应速度较为平稳地分布在 1.5~1.8 ms 之间。进一步就不同功能层厚度对器件瞬态光电流以及光吸收性能的影响进行了详细的分析与研究。优化后的 Au NPs (其名义厚度为 4 nm)/Au-film (20 nm) 纳米结构可高效产生热电子,并可调控热电子的分布以提升其进入 TiO₂ 膜层的注入效率;而 20 nm 厚的 TiO₂ 膜层不仅可以有效传输热电子到 FTO 对电极,且其表面的凹凸结构也可协助表面等离激元共振的激发,使器件最终实现宽光谱光电响应性能。此外,还对比研究了具有 Au-film、Ag-film 和 Cu-film 三种顶层金属薄膜器件的光吸收效率及瞬态光电流,Au-film 器件均表现最佳。所提出的基于金属/介质复合纳米结构的光电探测器对开发制备工艺简单的表面等离激元增强型热电子光电探测器件具有一定的指导意义。此外,可从以下几个方面改善器件外量子效率性能:首先,进一步优化金属纳米颗粒尺寸及分布,通过激发丰富的表面等离激元共振以提高热载流子产生率^[35-36];其次,可通过界面修饰方法缩小界面处势垒的宽度,引入量子隧穿效应,提高界面处热电子的注入效率^[2, 37-38];最后,在 TiO₂ 薄膜中掺杂金属离子,可减少电子-空穴对复合,进一步促进 TiO₂ 薄膜中热电子传输^[15, 39]。

参考文献:

[1] Shao W, Yang Q, Zhang C, et al. Planar dual-cavity hot-electron

- photodetectors [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 1396-1402.
- [2] Knight M W, Sobhani H, Nordlander P, et al. Photodetection with active optical antennas [J]. *Science*, 2011, 332(6030): 702-704.
- [3] Wang L, He S J, Wang K Y, et al. Dual-plasmonic Au/graphene/Au-enhanced ultrafast, broadband, self-driven silicon Schottky photodetector [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(50): 505203.
- [4] Yang Z, Du K, Wang H, et al. Near-infrared photodetection with plasmon-induced hot electrons using silicon nanopillar array structure [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(7): 075204.
- [5] Qiu Kaifang, Zhai Aiping, Wang Wenyan, et al. Research progress on surface plasmon hot-carrier photodetectors [J]. *Semiconductor Technology*, 2020, 45(3): 169-178. (in Chinese)
- [6] 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. (in Chinese)
- [7] Sun R N, Peng K Q, Hu B, et al. Plasmon enhanced broadband optical absorption in ultrathin silicon nanobowl array for photoactive devices applications [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(1): 013107.
- [8] Wu B H, Liu W T, Chen T Y, et al. Plasmon-enhanced photocatalytic hydrogen production on Au/TiO₂ hybrid nanocrystal arrays [J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 412-419.
- [9] Yan Xianyong, Zhai Aiping, Shi Linlin, et al. Research progress on solar water splitting based on hot carrier effect of surface plasmon polaritons [J]. *Semiconductor Technology*, 2021, 46(8): 581-590, 616. (in Chinese)
- [10] Ishii S, Shinde S L, Nagao T. Nonmetallic materials for plasmonic hot carrier excitation [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 7(1): 00603.
- [11] Jang Y J, Chung K, Lee J S, et al. Plasmonic hot carriers imaging: promise and outlook [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(12): 4711-4723.
- [12] Ho Y-L, Tai Y-H, Clark J K, et al. Plasmonic hot-carriers in channel-coupled nanogap structure for metal-semiconductor barrier modulation and spectral-selective plasmonic monitoring [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(7): 2617-2623.
- [13] Li W, Valentine J G. Harvesting the loss: Surface plasmon-based hot electron photodetection [J]. *Nanophotonics*, 2017, 6(1): 177-191.
- [14] Zayats A V, Maier S. Hot-electron effects in plasmonics and plasmonic materials [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(15): 1700508.

- [15] Kösemen A, Alpaslan Kösemen Z, Canimkubey B, et al. Fe doped TiO₂ thin film as electron selective layer for inverted solar cells [J]. *Solar Energy*, 2016, 132: 511-517.
- [16] Wang Qilong, Li Yupei, Zhai Yusheng, et al. Progress of surface plasmon enhanced near-infrared photodetector based on metal/Si Schottky heterojunction [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(2): 0203002. (in Chinese)
- [17] Zhang C, Qian Q, Qin L, et al. Broadband light harvesting for highly efficient hot-electron application based on conformal metallic nanorod arrays [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(12): 5079-5085.
- [18] Tanzid M, Ahmadvand A, Zhang R, et al. Combining plasmonic hot carrier generation with free carrier absorption for high-performance near-infrared silicon-based photodetection [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(9): 3472-3477.
- [19] Mirzaee S M A, Lebel O, Nunzi J M. Simple unbiased hot-electron polarization-sensitive near-infrared photodetector [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(14): 11862-11871.
- [20] Luo X, Zhao F, Liang Y, et al. Facile nanogold-perovskite enabling ultrasensitive flexible broadband photodetector with pW scale detection limit [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(23): 1800996.
- [21] Gao Linhua, Cui Yanxia, Liang Qiangbing, et al. Research progress in metal-inorganic semiconductor-metal photodetectors [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(8): 20201025. (in Chinese)
- [22] Wu K, Zhan Y, Wu S, et al. Surface-plasmon enhanced photodetection at communication band based on hot electrons [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(6): 063101.
- [23] Fang Z, Liu Z, Wang Y, et al. Graphene-antenna sandwich photodetector [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3808-3813.
- [24] Zhang C, Wu K, Ling B, et al. Conformal TCO-semiconductor-metal nanowire array for narrowband and polarization-insensitive hot-electron photodetection application [J]. *Journal of Photonics for Energy*, 2016, 6(4): 042502.
- [25] Nusir A I, Abbey G P, Hill A M, et al. Hot electrons in microscale thin-film Schottky barriers for enhancing near-infrared detection [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(20): 2241-2244.
- [26] Nazirzadeh M A, Atar F B, Turgut B B, et al. Random sized plasmonic nanoantennas on Silicon for low-cost broad-band near-infrared photodetection [J]. *Sci Rep*, 2014, 4: 7103.
- [27] Qi Z, Zhai Y, Wen L, et al. Au nanoparticle-decorated silicon pyramids for plasmon-enhanced hot electron near-infrared photodetection [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(27): 275202.
- [28] Besteiro L V, Kong X T, Wang Z, et al. Understanding hot-electron generation and plasmon relaxation in metal nanocrystals: quantum and classical mechanisms [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(11): 2759-2781.
- [29] Ratchford D C, Dunkelberger A D, Vurgaftman I, et al. Quantification of efficient plasmonic hot-electron injection in gold nanoparticle-TiO₂ films [J]. *Nano Lett*, 2017, 17(10): 6047-6055.
- [30] Gundlach L, Ernstorfer R, Willig F. Escape dynamics of photoexcited electrons at catechol: TiO₂(110) [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(3): 035324.
- [31] Tobaldi D, Piccirillo C, Rozman N, et al. Effects of Cu, Zn and Cu-Zn addition on the microstructure and antibacterial and photocatalytic functional properties of Cu-Zn modified TiO₂ nano-heterostructures [J]. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 2016, 330: 44-54.
- [32] Shinotsuka H, Tanuma S, Powell C J, et al. Calculations of electron inelastic mean free paths. X. data for 41 elemental solids over the 50 eV to 200 keV range with the relativistic full Penn algorithm [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2015, 47(9): 871-888.
- [33] Fang Y, Jiao Y, Xiong K, et al. Plasmon enhanced internal photoemission in antenna-spacer-mirror based Au/TiO₂ nanostructures [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 4059.
- [34] 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.
- [35] Hartland G V, Besteiro L V, Johns P, et al. What's so hot about electrons in metal nanoparticles? [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(7): 1641-1653.
- [36] Zhang H, Govorov A O. Optical generation of hot plasmonic carriers in metal nanocrystals: The effects of shape and field enhancement [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(14): 7606-7614.
- [37] Moskovits M J S. Hot electrons cross boundaries [J]. *Science*, 2011, 332(6030): 676-677.
- [38] Shiraishi Y, Yasumoto N, Imai J, et al. Quantum tunneling injection of hot electrons in Au/TiO₂ plasmonic photocatalysts [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(24): 8349-8361.
- [39] Li Y, Guo Y, Li Y, et al. Fabrication of Cd-doped TiO₂ nanorod arrays and photovoltaic property in perovskite solar cell [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 200: 29-36.

Enhancing broadband response of hot-electron photodetectors by Au/TiO₂ composite nanostructure

Guo Sitong¹, Qiu Kaifang², Wang Wenyan^{1*}, Li Guohui², Zhai Aiping², Pan Deng², Ji Ting², Cui Yanxia^{2,3*}

(1. College of Physics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. Aluminum-Magnesium based new material R&D Co. Ltd. -Subsidiary of Xing Xian County Economic and Technological Development Zone, Lvliang 035300, China)

Abstract:

Objective Hot electron photodetectors (HEPDs) with wide spectrum responses are promising in the fields of image sensors and optical communications, etc. Metallic micro/nano-structures can efficiently generate hot carriers by exciting surface plasmons. It is helpful to realize low-cost and wide-spectrum response photodetectors when the heterostructures form by combining metallic micro/nano-structures with wide bandgap semiconductors. This approach can also be applied to improve the performance of HEPDs made of other semiconductors. This work contributes to the development of advanced plasmonic devices.

Methods During the fabrication, the wet-cleaned FTO glass substrates were first subjected to the surface plasma treatment for increasing the work function of FTO substrates. Then, TiO₂ and Au films were prepared by radio frequency (RF) and direct current (DC) magnetron sputtering, respectively. In detail, a TiO₂ layer with a thickness of 20 nm was deposited onto the FTO substrate, followed by the deposition of an ultrathin Au film with its thickness varying from 2 nm to 8 nm. Then, the as-prepared multilayer samples were annealed in air at 500 °C. The annealing process could, simultaneously, transform the ultrathin Au film into a layer of Au NPs, and transform the amorphous TiO₂ film into its polycrystalline anatase film structure with a rough profile. After that, another thin Au film was deposited onto the annealed samples by DC magnetron sputtering. Here, the thin Au film can act as the transparent electrode with its thickness fixed to 20 nm.

Results and Discussions The proposed hybrid plasmonic nanostructure based HEPD has an architecture as shown in Figure 1. Here, the TiO₂ layer formed a concave-convex nanostructure with a scale of about 100 nm after annealing process, the nanostructure constructed by the Au nanoparticle layer and the conformal Au film used as electrode is for exciting surface plasmons. With the assistance of the Au/TiO₂ composite nanostructure, the device has a wide spectrum absorption in the range of 400 nm to 900 nm, and the average absorption efficiency is 33.84%. Therefore, the proposed device can detect the incident photons outside the intrinsic absorption band of TiO₂. The responsivity and linear dynamic range of the device under the wavelength of 600 nm separately are 9.67 μA/W and 60 dB (Fig.2). Besides, the corresponding rise/fall response speed are 1.6 ms and 1.5 ms respectively. (Fig.3). The finite element method is also used for simulation calculation, and the electric field distribution diagrams verify that the rich surface plasmon resonances excited in the Au/TiO₂ composite nanostructure, which is the reason for realizing the wide spectrum and high efficiency detection (Fig.5).

Conclusions In summary, we demonstrated a TiO₂-based HEPD by incorporating a hybrid plasmonic nanostructure made of Au NPs together with a conformal Au film. Different from other similar approaches that were designed for high-efficiency hydrogen generation in the photocatalysts, a hybrid plasma nanostructure was used in photodetectors for realizing wide spectrum response. With the structural diversity of the hybrid plasmonic

nanostructure, different surface plasmon resonances were excited, so that the device can respond to incident photons in a broadband wavelength range, covering UV-visible-NIR. The method of constructing hybrid plasmonic nanostructures has a guidance in developing high-performance optoelectronic devices.

Key words: photodetectors; surface plasmon resonance; metal nanostructure; hot-electrons; wide spectrum

Funding projects: National Natural Science Foundation of China (U21A20496, 61922060, 61905173, 61775156, 61805172, 12104334, 62174117); the Natural Science Foundation of Shanxi Province (20210302123154, 20210302123169); Research Project Supported by Shanxi Scholarship Council of China (2021-033); Research Program Supported by Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering (2021SX-FR008); Introduction of Talents Special Project of Lvliang City (Rc2020206, Rc2020207)