

# MgO/TiO<sub>2</sub> 复合结构紫外光探测器的制备及其光探测性能探究

董雅楠, 张秀娟, 郑文姬\*

(大连理工大学石油与化学工程学院, 辽宁 盘锦 124221)

**摘要:**为解决 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外光探测器难以兼具高光响应度和快响应速率的问题, 制备了 MgO 阻挡层/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒复合结构的自供电紫外光探测器。其中, 具有多分枝结构的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒提供较大比表面积, 吸收紫外光子产生大量电子-空穴对; 而 MgO 阻挡层的主要作用是阻止电子和空穴复合, 从而减少电子传输过程中的损失。该复合结构紫外光探测器具有自供电性能, 且兼具高光响应度 (0.76 A/W) 和快响应速率 (上升时间和恢复时间分别为 2.5 s 和 8.1 s), 与其他 TiO<sub>2</sub> 纳米结构紫外光探测器相比性能优异。

**关键词:** 纳米结构; 复合材料; 自供电; 紫外光探测器

**中图分类号:** TL814

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2020)02-0128-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.02.027

## Preparation of MgO/TiO<sub>2</sub> composite for ultraviolet detector and study on its photodetective performance

DONG Ya-nan, ZHANG Xiu-juan, ZHENG Wen-ji\*

(School of Petroleum and Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)

**Abstract:** Titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) with a rutile structure, which possesses a band-gap of 3.02 eV at 300 K, is widely used for ultraviolet (UV) detector. However, the TiO<sub>2</sub> nanoparticles (NPs) based UV detectors are difficult to obtain high photoresponsivity and fast response speed at the same time. A self-powered UV detector composing of MgO blocking layer/TiO<sub>2</sub> NPs is successfully fabricated. This MgO/TiO<sub>2</sub> NPs based UV detector exhibits superior performance than most reported TiO<sub>2</sub> nanostructure based UV detectors. It shows simultaneously an excellent responsivity (0.76 A·W<sup>-1</sup>) and quick response speed (its rising time and decaying time are 2.5 s and 8.1 s, respectively). TiO<sub>2</sub> NPs with abundant branches can provide large specific surface area to absorb the massive electron hole pair generated by UV. MgO ultrathin layer is fabricated on the surface of substrate directly, which can effectively reduce wastage and recombination between electrons and holes in the boundary. In addition, this MgO/TiO<sub>2</sub> NPs UV detector shows significant selectivity of UV light.

**Key words:** nanostructure; composites; self-powered; ultraviolet detector

紫外光探测器是一种将紫外光转化为电信号的器件, 广泛应用于军事、医疗、环境监测等领域<sup>[1]</sup>。近年来, 能源问题日益严峻, 独立可持续发展的自供电设备引起越来越多关注。为获得高性能自供电紫外光探测器, 目前主要通过构建电极材料内部电场(如宽禁带半导体材料)制备特定纳米结构和异质结构来加速电子传输<sup>[2-4]</sup>。TiO<sub>2</sub> 是一种宽禁带半导体材料, 其金红石相结构的禁带宽度为 3.02 eV, 具有较强的化学稳定性<sup>[5]</sup>、较高的光电转换效率<sup>[6]</sup>以及良好的紫外光选择性(仅吸收波长低于 380 nm 的紫外光)<sup>[7]</sup>, 广泛用于紫外光探测器的制备。

TiO<sub>2</sub> 的电子迁移率较差<sup>[8]</sup>, 导致其电子-空穴复合速率较快。为了减少复合损失, Ni 等<sup>[9]</sup>将 MgO 壳沉积在 TiO<sub>2</sub> 纳米线表面, 制备出兼具高光响应度和快响应速率的紫外光探测器。虽然核-壳结构通过建立内部电场有效地阻止 TiO<sub>2</sub> 与电极界面中电子和空穴复合, 提高了光响应性能, 却忽略纳米材料和基底界面电子与空穴复合引起的损失。

因此, 在基底表面制备 MgO 阻挡层, 可以更有效地减少纳米材料与基底界面中电子和空穴复合。制备的 MgO 阻挡层/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒复合结构紫外光电探测器制造工艺简单、成本低廉, 并且具有优异的

收稿日期: 2019-03-26; 修回日期: 2019-12-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21506028)

作者简介: 董雅楠(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料紫外光探测器, Dong\_YN@163.com; 郑文姬(1982-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为纳米功能材料, 通讯联系人, zhengwenji@dlut.edu.cn。

紫外光探测性能。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

将 FTO 导电玻璃分别置于丙酮、无水乙醇、去离子水中超声 15 min, 60℃ 烘干备用。配置 pH 为 11 的氨水溶液 60 mL, 加入 0.072 g 硫酸镁, 磁力搅拌 10 min, 将 FTO 导电面朝下置于盛有前驱体溶液的水热反应釜中, 110℃ 恒温反应 24 h。待反应釜冷却至室温后, 将样品取出并用无水乙醇和去离子水交替洗涤 3 次, 置于 450℃ 马弗炉中煅烧 1 h。将所得产物置于 30 mL、0.20 mol/L 四氯化钛水溶液中, 室温下分别反应 24 h, 用去离子水和无水乙醇交替冲洗 3 次后室温干燥。

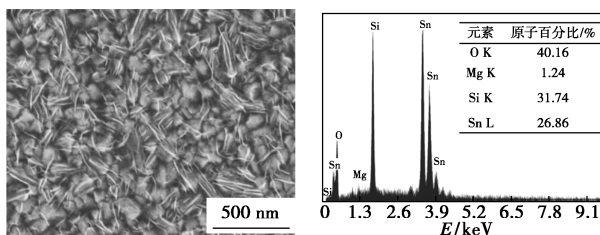
### 1.2 样品的表征及性能测试

样品结构及形貌通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, NOVA NanoSEM 450, FEI)、能量色散 X 射线光谱 (EDS) 微量分析系统、透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 F30 S-Twin, FEI)、X 射线衍射仪 (Philips X'pert, Holland, CuK $\alpha$  发射,  $\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ ) 进行表征; 样品吸光度通过紫外-可见漫反射分光光度计表征; 样品光探测性能通过 IviumStat 电化学工作站进行测试, 所用紫外光光源为 Spectroline ENF-280C/FA。

## 2 结果与讨论

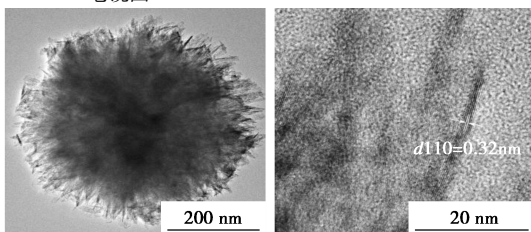
### 2.1 MgO/TiO<sub>2</sub> 的形貌及结构

MgO 纳米薄膜、TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒形貌表征如图 1 所示。由图 1(a) 可以看出, MgO 薄层均匀分布在



(a) MgO 纳米薄膜表面扫描电镜图

(b) MgO 纳米薄膜元素分析



(c) TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒透射电镜图

图 1 MgO 纳米薄膜、TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒形貌表征

FTO 表面, 有助于减少 FTO 表面缺陷<sup>[10]</sup>。由图 1(b) 可以看出, Mg 原子质量分数极少, 仅为 1.24%, 再次印证 FTO 表面 MgO 层极薄。由图 1(c) 可以看出, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的直径约为 500 nm, 表面具有大量直径约 2 nm、平均长度 25 nm 的分枝结构, 具有极大的比表面积, 有利于吸附氧气分子并产生初始光电子。由高倍率透射电镜图可知, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒分枝晶格为 0.37 nm, 与金红石相 TiO<sub>2</sub>(110) 晶格间距相符。

MgO/TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 的扫描电镜图如图 2 所示。由图 2 可以看出, 大量的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒沉积于 FTO 表面, 当 TiCl<sub>4</sub> 水解时间为 24 h 时, 有、无 MgO 纳米层存在的 FTO 基底表面沉积 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒厚度分别为 11.78  $\mu\text{m}$  和 1.14  $\mu\text{m}$ 。但有 MgO 层存在时, 具有分枝结构的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒厚度略高于空白 FTO, 这是因为 MgO 纳米层减小了 FTO 表面缺陷, 更有利于 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒沉积。MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒复合结构的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 在 24.4、36.1、41.2、54.3、65.5° 和 69.8° 处均出现衍射峰, 与 TiO<sub>2</sub> 标准四方金红石谱图 (JCPDS 21-1276) 特征衍射峰位置相同。但由于 MgO 纳米层极薄且含量较小, MgO 特征衍射峰相对较小。

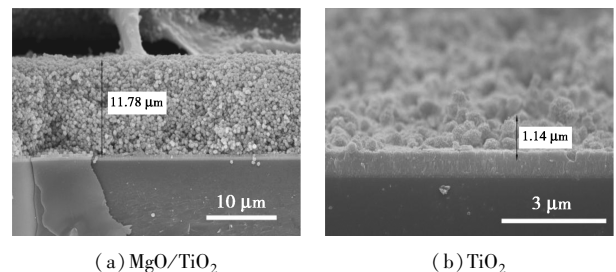


图 2 扫描电镜图

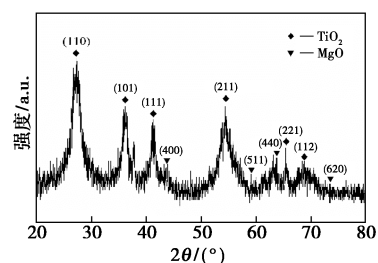


图 3 MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的 XRD 表征图

### 2.2 光响应机理

三明治结构的 MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒复合结构紫外光电探测器及能级分布如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出, 其有效面积为 0.98 cm<sup>2</sup>。TiO<sub>2</sub> 纳米结构紫外光探测原理为表面氧气化学吸附和光学脱

附<sup>[11]</sup>。由图 4(b)可以看出,当紫外光照射时,TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒表面电子-空穴对分离,光生电子通过 MgO 阻挡层迅速传输至 FTO 导电层。这一过程是单向的,因为一旦到达 MgO 阻挡层,光生电子就不能反向传输回 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒<sup>[12]</sup>。此外,MgO 的价带最低为-10.0 eV,具有优异的阻挡能力,可以有效阻止空穴传输<sup>[13]</sup>。因此,FTO 基底表面的 MgO 阻挡层将光生电子转移到 FTO 导电层,并把空穴留在 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒上,有效将电子和空穴分离并避免其复合,从而减少了电子损失,提高光响应度和稳定性。

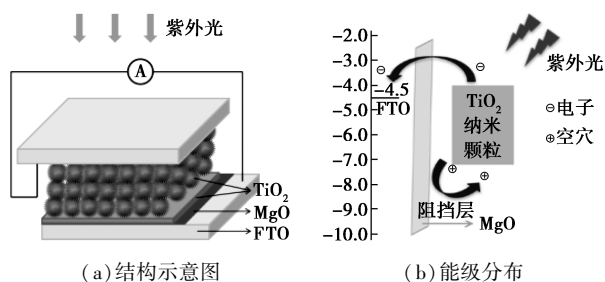
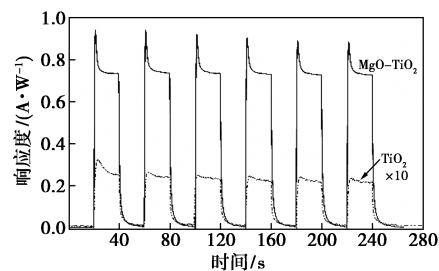


图 4 MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外光探测器的结构及能级分布

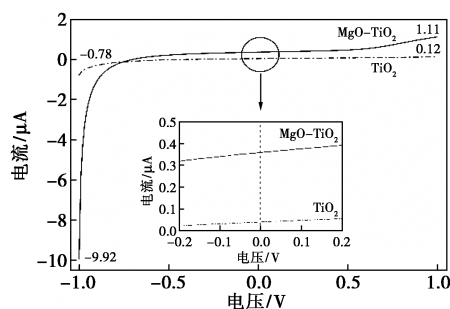
### 2.3 紫外光探测性能

MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒和 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒自供电紫外光探测器的光响应性能如图 5 所示,其紫外光源波长为 365 nm,光强度为 462 nW/cm<sup>2</sup>。其中,光响应度  $R$  定义为在探测器有效面积内,每单位强度紫外光产生的光电流值<sup>[14]</sup>。MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒自供电光探测光电流为 342.2 nA,暗电流为 2.48 nA,光敏性为 138,响应度为 0.76 A/W;TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒自供电光探测光电流为 11.57 nA,暗电流为 0.84 nA,光敏性为 13.8,响应度为 0.10 A/W。加入 MgO 阻挡层,光敏性提高一个数量级,光电流提高 29.6 倍。从图 5(a)中可以明显看出,随着时间不断增加,光电流没有明显衰减,证明该探测器具有极好的稳定性。由图 5(b)可以看出,当 TiCl<sub>4</sub> 水解 24 h,MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒和 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外光探测器的整流比分别为 8.93 和 6.5。MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外光探测器光敏性比相同反应条件下的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒高 1 个数量级,并且其响应度高于商业应用值 0.1~0.2 A/W。响应时间是判断光探测器性能的重要参数,包括上升时间和恢复时间,其中上升时间  $\tau_r$  为光电流最大值的 10% 上升到 90% 所用的时间;恢复时间  $\tau_d$  与之相反<sup>[14]</sup>。由图 5(c)、图 5(d)可以明显看出,MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外光探测器上升时

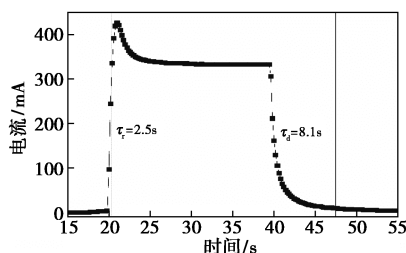
间为 2.5 s,恢复时间为 8.1 s;TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外光探测器上升时间为 5.0 s,恢复时间为 6.2 s。



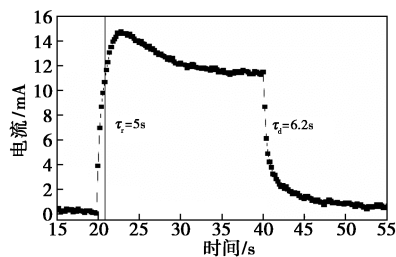
(a)  $R-t$  曲线



(b)  $I-V$  曲线



(c) MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外光探测器  $I-t$  曲线



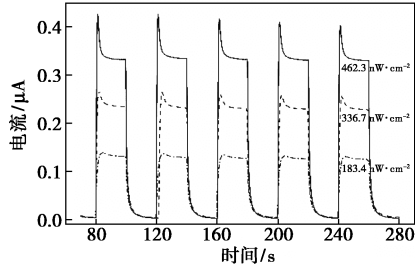
(d) TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外光探测器  $I-t$  曲线

图 5 MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒和 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒自供电紫外光探测器的光响应性能

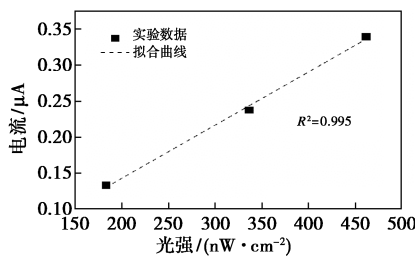
综上所述,MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外光探测器性能优于纯 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的原因:首先,MgO 是一种宽带隙半导体,其禁带宽度为 7.8 eV,为电子传输提供良好单向通道;其次,MgO 纳米层极薄可以修饰 FTO 玻璃,使其表面缺陷较少,更有利于 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒沉积,增大比表面积产生更多光生电子进而增强光电流;最后,MgO 纳米层阻挡了 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒与 FTO 导电层直接接触,避免了电子和空穴复

合,减少界面处的能量损失。

光强对 MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外光探测器的影响如图 6 所示。



(a) 不同光强下 MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外光探测器的  $I-t$  曲线



(b) 线性光强度响应

图 6 光强对 MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外光探测器的影响

由图 6 可以看出, MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外光探测器光电流随光强增加而增加, 线性光强度响应极好, 在较低光强 183.4 nW/cm<sup>2</sup> 下仍具有优异紫外光响应, 即具有较高的探测灵敏度。MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒和 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外-可见吸收光谱如图 7 所示。

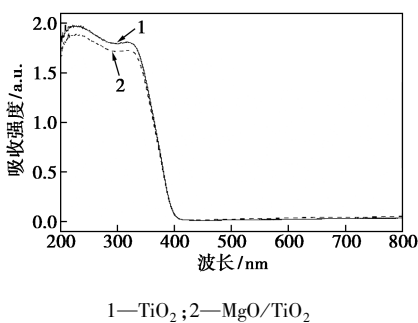


图 7 MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒和 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒紫外-可见吸收光谱

由图 7 可以看出, MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒复合结构及 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒几乎不吸收可见光, 而当波长达到 400 nm 时吸收强度急速上升, 说明二者具有优异的紫外光选择性。

### 3 结论

研究了 MgO 阻挡层/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒复合结构紫

外光电探测器的制备方法, 探讨了 MgO/TiO<sub>2</sub> 形貌、结构、光响应机理以及性能。通过水热法制备的 MgO 纳米薄层修饰 FTO 导电玻璃表面可减少电子和空穴复合, 降低能量损失并提高 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的光响应度。与 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒相比, 复合结构紫外光电探测器的光敏性提高一个数量级, 光响应度提高 29.6 倍, 并具有优异的探测灵敏度。MgO/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒自供电紫外光探测器在紫外光探测领域具有很强的可行性和竞争力。

### 参考文献

- [1] 刘春波, 刘敏, 张欣馨, 等. 有机紫外光探测器原理及其主要影响因素[J]. 化工进展, 2013, 32(1): 42-47.
- [2] Chen D, Wei L, Meng L, et al. High-performance self-powered UV detector based on SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanomace arrays[J]. Nanoscale Research Letters, 2018, 13(1): 92.
- [3] 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.
- [4] Li X, Gao C, Duan H, et al. High-performance photoelectrochemical-type self-powered UV photodetector using epitaxial TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> branched heterojunction nanostructure[J]. Small, 2013, 9(11): 2005-2011.
- [5] 代岩, 王硕, 田黎明, 等. FePc-TiO<sub>2</sub>/CS 复合材料制备及光催化降解染料废水[J]. 现代化工, 2018, 38(7): 89-92.
- [6] 周玉玉, 李涛涛, 王辉, 等. Au@TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及光催化性能[J]. 化工进展, 2018, 38(3): 1403-1410.
- [7] Pan X, Zhao Y, Liu S, et al. Comparing graphene-TiO<sub>2</sub> nanowire and graphene-TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite photocatalysts[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8): 3944-3950.
- [8] Gao C, Li X, Zhu X, et al. High performance, self-powered UV-photodetector based on ultrathin, transparent, SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> core-shell electrodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 616: 510-515.
- [9] Ni S, Yu Q, Huang Y, et al. Heterostructured TiO<sub>2</sub>/MgO nanowire arrays for self-powered UV photodetectors[J]. RSC Advances, 2016, 6(89): 85951-85957.
- [10] Ma J, Yang G, Qin M, et al. MgO Nanoparticle modified anode for highly efficient SnO<sub>2</sub>-based planar perovskite solar cells[J]. Advanced Science (Weinh), 2017, 4(9): 1700031.
- [11] Zheng W, Li X, He G, et al. A highly responsive UV photodetector based on hierarchical TiO<sub>2</sub> nanorod/nanoparticle composite[J]. RSC Advances, 2014, 4(41): 21340-21346.
- [12] Kulkarni A, Jena A K, Chen H W, et al. Revealing and reducing the possible recombination loss within TiO<sub>2</sub> compact layer by incorporating MgO layer in perovskite solar cells[J]. Solar Energy, 2016, 136: 379-384.
- [13] Guo X, Dong H, Li W, et al. Multifunctional MgO layer in perovskite solar cells[J]. Chem Phys Chem, 2015, 16(8): 1727-1723.
- [14] 郑文姬. TiO<sub>2</sub> 纳米半导体材料的制备及其光探测性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2014. ■