

周小岩, 韩立立, 张翔翔, 等. 二氧化钛/硅异质结光电导传感器的阻抗特性研究 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2022, 46(4): 394-398, 405.

ZHOU Xiaoyan, HAN Lili, ZHANG Xiangxiang, et al. The study on impedance characteristics of titanium dioxide/silicon heterojunction photoconductive sensor [J]. Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science), 2022, 46(4): 394-398, 405.

文章编号: 1000-5862(2022)04-0394-05

二氧化钛/硅异质结光电导传感器的阻抗特性研究

周小岩, 韩立立*, 张翔翔, 王立鑫, 杨喜峰

(中国石油大学(华东)理学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 采用喷雾热解法在单晶硅(Si)上制备二氧化钛(TiO_2)薄膜,以金属铟作为背电极构成 TiO_2/Si 异质结光电导传感器.采用 X-射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)和拉曼光谱对样品的晶体微结构及表面形貌进行表征.通过紫外可见光谱研究 TiO_2 薄膜的光学吸收性能,在不同光照强度(5、10、15、20 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)下通过高精度数字电桥 TH2828 测试异质结的交流阻抗,并给出了等效电路并解释其光电导机制.

关键词: TiO_2/Si 异质结; 交流阻抗; 光电导机制

中图分类号: O 475; TN 36 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2022.04.10

0 引言

异质结光电导传感器是将光信号转换为电信号的传感器,广泛应用于光学成像、通信、生物医学、卫星遥感等领域^[1-2]. 目前已有光敏电阻、光敏二极管、光敏三极管、光探测器、光耦合器、光电池等类型^[2-4]. 齐利芳等^[5]在蓝宝石上制作了光导型 Al-GaN/GaN 异质结单片集成紫外/红外双色探测器,对 356 ~ 1 450 nm 宽波段的光均有响应. Chen Hailong 等^[6]构建了 2 维过渡金属双卤素层异质结 MoS_2/WS_2 ,通过研究其跨层电子运输机理发现层间电荷转移速率及光生载流子的分离都比较快,表现出较高的光电响应能力. A. Atilgan 等^[7]构筑了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/p\text{-Si}$ 异质结光电二极管,该二极管不仅表现出良好的整流效应,而且还对紫外光有响应.

单晶硅(Si)是制作电子集成电路的主要材料,凭借其成熟的微电子技术,在光电传感器领域中具有广泛的应用前景,主要应用于可见光-近红外波段探测材料.但是 Si 自身禁带宽度窄(约为 1.12 eV),Si

基光电探测器在紫外和远红外波段上的应用受到限制^[2]. 目前,拓宽硅材料光电响应波段、提高硅基光电探测器性能的方法主要有:(i)通过将窄带隙半导体与硅集成以产生红外光电响应,包括 Ge 在 Si 基底的外延异质集成及 InP 和 Si 晶片键合集成^[8-9];(ii)构建 2 维材料/硅异质结,利用 2 维层状材料电荷转移速度快、光响应性质好等优点^[10-12]来提高硅基探测器响应灵敏度,缩短响应时间.

TiO_2 薄膜是一种宽禁带 2 维功能材料^[13-14],能吸收紫外光.因此, Si 基 TiO_2 薄膜异质结不仅能拓宽材料的吸光范围,对紫外光区有响应,而且由于其内建电场的形成有利于光生载流子的分离,所以其表现出较高的光电导特性.目前,对 TiO_2/Si 异质结的研究大多数是研究其在光照条件下的 $I-V$ 或 $J-V$ 电学性能^[15-17],而对其交流电学性能的研究却鲜有报道.

本文通过喷雾热解法在单晶 Si 上制备 TiO_2 薄膜来构建 TiO_2/Si 异质结,采用 2 电极体系通过精密数字电桥 TH2828 测试器件在不同光照强度下的交流阻抗,给出等效电路并分析光电导机制.

收稿日期: 2021-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(51777215)和中国石油大学(华东)教改课题(SZ201824, SJ-202037)资助项目.

通信作者: 韩立立(1974—),女,山东博兴人,高级实验师,主要从事物理实验技术研究. E-mail: hanll@upc.edu.cn

1 实验部分

1.1 TiO₂ 薄膜/Si 异质结的制备

首先进行前驱体的配制. 在室温下将 3 mL 乙酰丙酮溶解于 100 mL 的无水乙醇中, 在磁力搅拌下缓慢滴加 6 mL 钛酸四丁酯. 向混合溶液中滴加少量浓硝酸, 将溶液的 pH 值调节至 3, 磁力搅拌 2 h 后, 静置陈化 4 h, 得到澄清透明的淡黄色前驱体溶液. 将 10 mm × 10 mm 大小的 P 型单晶 Si 片(电阻率为 12.0 ~ 12.7 Ω · cm) 分别用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗器清洗 5 min, 以去除其表面的油脂、汗渍、杂质等附着物. 最后, 用氮气吹干备用. 把清洁过的 Si 片放在高精度可控恒温加热台上, 加热至 350 °C, 将配制好的前驱体溶液倒入压缩空气式雾化器的雾化腔中. 雾化器的喷头和基底保持 10 cm 的距离, 打开雾化器, 调节压缩空气流量至 10 L · min⁻¹. 每隔 15 s 喷雾 1 次, 每次喷雾持续时间 10 s, 以保证加热平台的温度恒定. 最后, 将制备的样品放入高温箱式电阻炉中, 以 3 °C · min⁻¹ 的速率升温至 500 °C, 保温 2 h. 采用同样的制备工艺, 在洁净的石英基片上沉积相同厚度的 TiO₂ 薄膜, 以备后续紫外可见光谱的测试.

1.2 微结构表征及交流阻抗测试

利用 DX-2700 X-射线衍射仪(中国丹东方圆, CuKα 辐射, λ = 0.154 18 nm, 40 kV, 30 mA) 分析 TiO₂ 薄膜晶型; 利用原子力显微镜(广州本原, CSPM5500) 观察 TiO₂ 薄膜的表面形貌; 利用拉曼光谱(美国赛默飞, DXR2 Smart) 表征 TiO₂ 薄膜的晶体结构. 利用紫外-可见光谱仪(日本岛津, UV-3150 型, 波长范围为 200 ~ 700 nm) 测量 TiO₂ 薄膜的光透过率特征.

通过小型离子镀在 TiO₂ 薄膜表面背上金属铟(In) 电极, 连接 TH2828 测试仪器, 将氙灯作为模拟太阳光光源. 测试样品的交流阻抗. 电学测试装置示意图如图 1 所示. 用氙光灯模拟太阳光照, 用精密数字电桥 TH2828 测量 TiO₂ 薄膜/Si 异质结在不同光照条件(5、10、15、20 mW · cm⁻²) 下的交流阻抗, 测试频率范围为 10² ~ 10⁵ Hz.

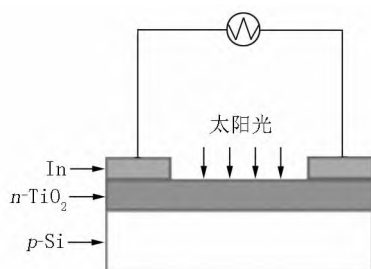


图1 异质结光电导器件的电学性能测试结构示意图

2 实验结果与讨论

2.1 XRD 和拉曼光谱分析

通过喷雾热解法制备的 TiO₂ 薄膜的 X-射线衍射图谱如图 2 所示. 从图 2 可以看出: 在 25.28°、47.91° 和 55.01° 处的衍射峰分别对应于 TiO₂ 的 (101)、(200) 和 (211) 晶面, 与标准卡片 (JCPDS No. 21-1272) 的锐钛矿结构的 TiO₂ 相对应, 这说明喷雾热解制备的 TiO₂ 薄膜为立方锐钛矿晶型. 晶粒的尺寸可以通过 Scherrer 公式^[18-19] 计算得到, 计算公式为

$$D = 0.89\lambda / (\omega \cos \theta), \quad (1)$$

其中 D 为生成晶粒的直径, λ 为 X-射线的波长(其值为 1.54×10^{-10} m), ω 为 (101) 晶面峰的半峰全宽 (FWHM) 值, θ 为衍射角. 经过计算, 在热解温度为 350 °C 条件下制备的 TiO₂ 的晶粒直径为 59.98 nm.

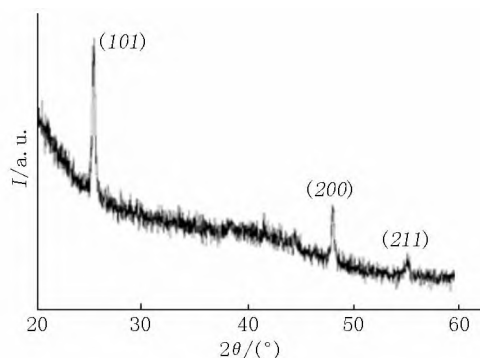


图2 TiO₂ 薄膜/Si 异质结的 XRD 图谱

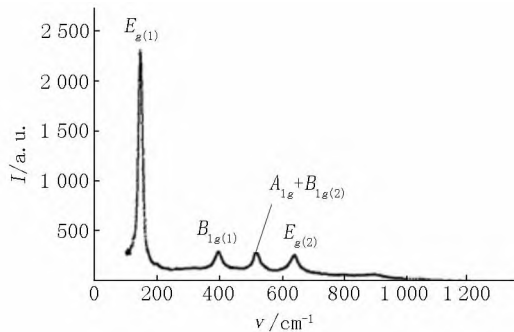
缺陷密度(δ) 表示在单位体积内位错线的长度, 是判别晶粒生长情况的一个重要参数. 在晶体中的缺陷密度可根据晶体尺寸(D) 通过公式^[20-21]

$$\delta = 1/D^2 \quad (2)$$

计算得到.

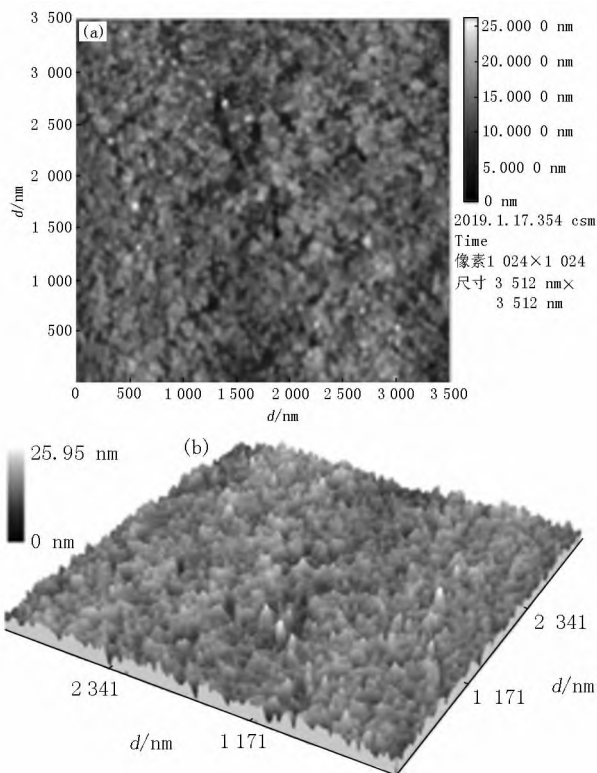
由此可以计算出 TiO₂ 层的缺陷密度为 $2.78 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$. 缺陷密度值较小, 这说明喷雾热解法制备的 TiO₂ 薄膜缺陷较少且有着良好的结晶质量.

为了进一步确认 TiO₂ 薄膜的物相结构, 采用拉曼光谱对其进行表征, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知: 在 144.9、398.3、518.3 和 638.5 cm⁻¹ 处出现了 4 个明显的拉曼响应峰, 分别对应于锐钛矿型 TiO₂ 晶格的 $E_{g(1)}$ 、 $B_{1g(1)}$ 、 $A_{1g} + B_{1g(2)}$ 和 $E_{g(2)}$ 拉曼振动模式. 拉曼光谱结果进一步证实由喷雾热解法在单晶 Si 衬底上制备的 TiO₂ 薄膜并煅烧处理后在其表面上获得了锐钛矿型的晶态 TiO₂ 薄膜.

图3 TiO₂ 薄膜/Si 异质结的拉曼光谱

2.2 AFM 分析

图4(a)和图4(b)分别为TiO₂薄膜AFM表面形貌的2维与3维图像。从图4可以看出:喷雾热解法在Si衬底上制备的TiO₂薄膜具有明显的面外生长特征,表面比较粗糙,由排列紧密的纳米颗粒组成。TiO₂晶粒呈尖锥状,结晶良好,晶粒尺寸约为59.05 nm,与XRD计算结果近似。这种结构增大了TiO₂薄膜的比表面积,这有利于提高异质结表面对光的吸收及降低反射率。

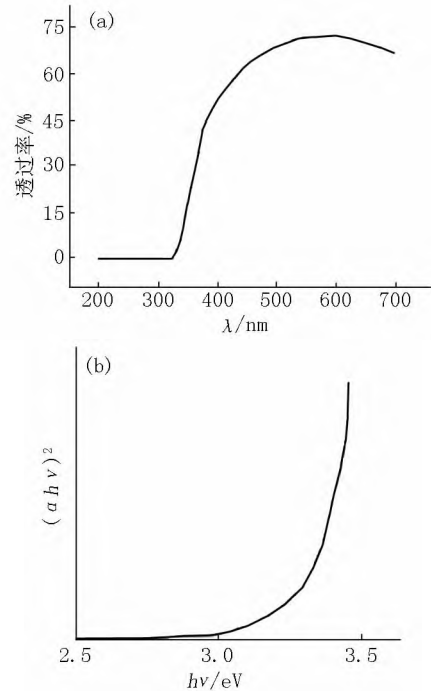
图4 TiO₂ 薄膜/Si 异质结的 AFM 表面形貌图

2.3 紫外-可见吸收光谱分析

TiO₂薄膜的紫外-可见吸收光谱如图5(a)所示。在可见光区域(400~760 nm)内,TiO₂薄膜的透过率超过65%。当模拟太阳光照射到异质结表面时,紫外光被TiO₂薄膜吸收,可见光透过TiO₂薄膜照射到Si衬底上,TiO₂薄膜和Si衬底都将产生光生载流子,引起异质结电学性质的改变。根据Kubel-

ka-Munk 理论^[22],通过紫外-可见吸收光谱可得到 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系曲线(见图5(b))。

$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g). \quad (3)$$

图5 TiO₂ 薄膜的紫外-可见吸收光谱图

间接跃迁的吸收系数可由式(3)^[23]得出,其中 α 、 h 和 ν 分别代表光吸收系数、普朗克常数和频率。根据式(3)对曲线进行切线外推,可得到TiO₂薄膜的禁带宽度为3.27 eV,这与锐钛型TiO₂的理论禁带宽度(约为3.20 eV)基本吻合。

2.4 阻抗谱分析

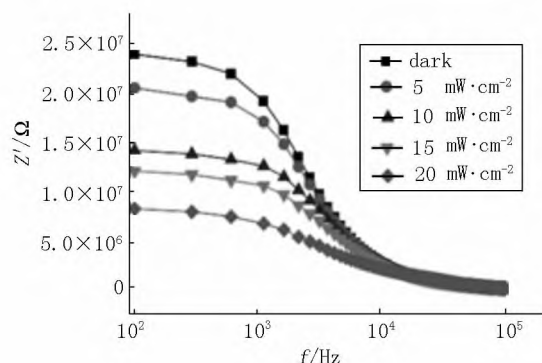
从图6(a)可以明显看出,异质结阻抗的实部(Z')随着频率的升高而逐渐降低,并且根据频率的不同表现为3个阶段:(i)在低频段,表现为一个数值较高的平台,这可以归因于在异质结中空间电荷、偶极子等多种组分的共同极化;(ii)在中频段,阻抗的数值随着频率的升高明显降低,这是由于偶极子的取向极化减弱所致;(iii)在高频段,各个光照条件下的阻抗实部值融合在一起并趋向一个常数,这是在高频条件下偶极子的取向极化贡献很小而空间电荷极化起主要作用的结果^[24]。

如图6(b)所示,随着频率的升高,阻抗虚部的数值先升高后降低并在一个特定的频率(f_{\max})下出现峰值。随着光照强度的增加,阻抗虚部的峰值区域向频率高频区域移动,并逐渐变宽。这表明在异质结中存在一种由光照决定的载流子弛豫现象^[25]。阻抗虚部峰两侧的曲线略微不对称,这可能是由于与相关弛豫时间对应的几个峰的叠加造成的,这说明在异质结中至少存在2个电学活动区域,每个活动区域可以用一个RC并联电路表示^[26]。

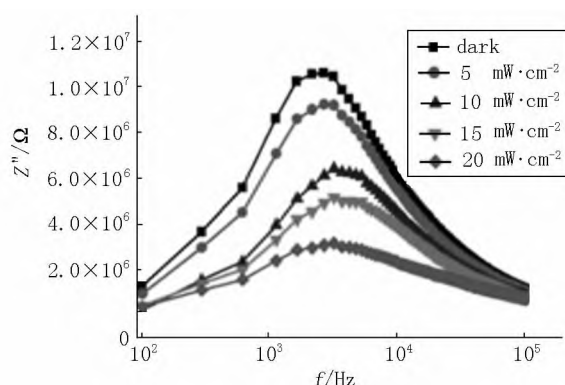
图6(c)是在不同光照强度下载流子的弛豫时间(τ)。弛豫时间可由

$$\tau = 1 / (2\pi f_{\max})$$

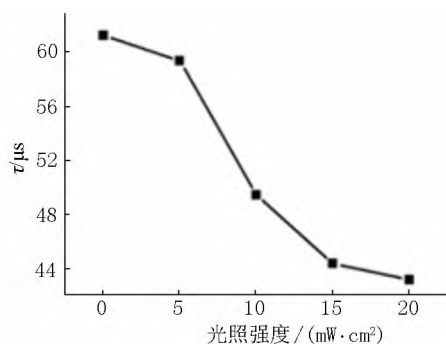
得出。由此可以看出:随着光照强度的增加,弛豫时间不断减小。这表明光生载流子加快了异质结的电输运,使异质结具有良好的光响应特性。



(a) 不同光照条件下的异质结的阻抗实部-频率关系



(b) 阻抗虚部-频率关系图



(c) 弛豫时间图

图6 阻抗谱分析

根据 TiO_2/Si 异质结的阻抗谱,其等效电路如图7中的插图所示。

如图7所示, TiO_2/Si 异质结阻抗的奈奎斯特图,其等效电路与实验数据拟合非常吻合。随着光照强度不断增加,半圆直径越来越小。这说明阻抗随光照强度增加而减小。在等效电路图中 R_1 、 C_1 表示制备的 TiO_2 薄膜中晶粒与晶界之间的电活动区域; R_2 、 C_2 表示 TiO_2 和 Si 界面中的电活动区域。根据电化学测试结构可知在电路中存在2个 TiO_2/Si 异质界

面,即存在2个RC并联; R_{Si} 表示单晶硅的电阻; R_s 表示测量线路上串联电阻,包括导线电阻及 In 电极和 TiO_2 薄膜的接触电阻。

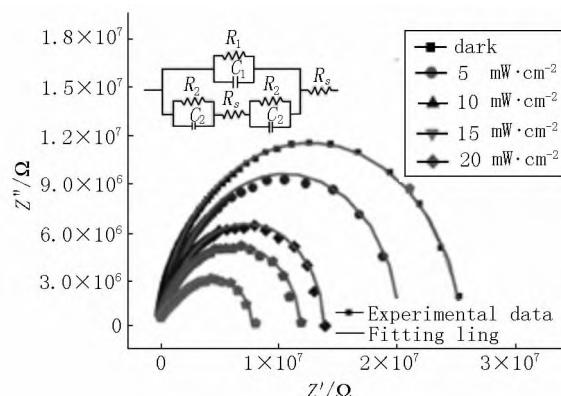


图7 TiO_2/Si 异质结在不同光照强度下的奈奎斯特阻抗谱及其拟合曲线(实线)

2.5 异质结光电机理

图8展示了 TiO_2/Si 异质结在受到太阳光照后的载流子输运过程。根据 $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ 能带图可知导带偏移、价带偏移。电子的势垒要比空穴低得多,因此 TiO_2 薄膜容易从 Si 的导带抽取电子,然而价带偏移较大,空穴迁移较为困难。

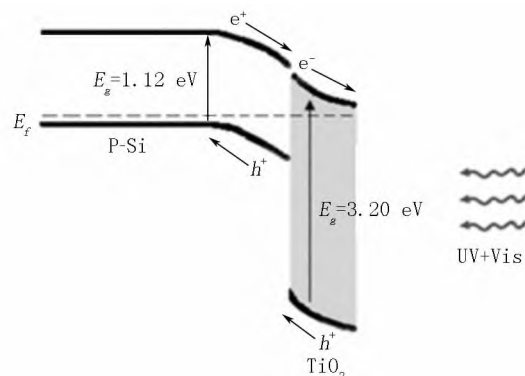


图8 在太阳光照下 TiO_2/Si 异质结能带图

当模拟的太阳光照射到 TiO_2/Si 异质结表面时,由于 TiO_2 的禁带宽度(3.27 eV)大,所以其只能吸收紫外光部分。紫外波段的光线被 $n\text{-TiO}_2$ 薄膜吸收,产生光生电子空穴对(e^-h^+)。可见光波段的光线透过 $n\text{-TiO}_2$ 薄膜被 $p\text{-Si}$ 衬底吸收,产生光生电子空穴对(e^-h^+)。这些 e^-h^+ 将在异质结中内建电场的作用下分离并输运。在 Si 中的光生载流子主要产生在界面处,其在分离前复合的概率非常小。在靠近结区范围内的光生 h^+ 向 Si 内部运动,光生 e^- 向 $n\text{-TiO}_2$ 薄膜处运动。这使得 $n\text{-TiO}_2$ 和 $p\text{-Si}$ 之间的耗尽层变窄,阻抗值减小,载流子的弛豫时间缩短。随着光照强度的增加,在 $n\text{-TiO}_2$ 薄膜和 $p\text{-Si}$ 衬底中产生的光生 e^-h^+ 不断增加,耗尽层厚度不断减小,表现出异质结阻抗值随光照强度的增大而不断减小。

3 结论

本文采用喷雾热解法在 p -Si 上制备 TiO_2 薄膜, 用 XRD 和 AFM 表征样品的物相结构和表面形貌. 研究结果显示尖锥形 TiO_2 纳米晶粒在 Si 上形成比表面积大、紧密排列、缺陷少、具有锐钛矿晶型结构的 TiO_2 薄膜. 测试了在不同光照强度下的异质结交流阻抗, 随着光照强度的增加, 阻抗值减小, 载流子的弛豫时间不断减小. 通过 TiO_2/Si 异质结能带图解释了异质结中载流子运输机制和光电导机制.

4 参考文献

- [1] 苏学能, 白懿鹏. 光电转换元件的特性研究 [J]. 电子技术与软件工程, 2013(15): 95-97.
- [2] 肖入彬. 二维材料/硅异质结光电探测器研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2019.
- [3] WACHNICKI L, GIERALTOWSKA S, WITKOWSKI BS, et al. Characterization of n -ZnO/ p -GaN heterojunction for optoelectronic applications [J]. Acta Physica Polonica, 2013, 124(5): 869-872.
- [4] 郑冬梅, 闫迎利. 光电效应与光电器件的应用 [J]. 现代物理知识, 2006, 18(2): 12-13.
- [5] 齐利芳, 李献杰, 唐卓睿, 等. AlGaIn/GaN 异质结单片集成紫外/红外双色探测器 [J]. 半导体技术, 2014, 39(8): 575-578.
- [6] CHEN Hailong, WEN Xiewen, ZHANG Jing, et al. Ultra-fast formation of interlayer hot excitons in atomically thin MoS_2/WS_2 heterostructures [J]. Nature Communications, 2016, 7: 12512.
- [7] ATILGAN A, YILDIZ A, HARMANCI U, et al. β - Ga_2O_3 nanoflakes/ p -Si heterojunction self-powered photodiodes [J]. Materialstoday Communications, 2020, 24: 101105.
- [8] SHENG Xing, YU Cunjiang, MALYARCHUK V, et al. Silicon-based visible-blind ultraviolet detection and imaging using down-shifting luminophores [J]. Advanced Optical Materials, 2014, 2(4): 314-319.
- [9] 王延超. 微结构硅基近红外材料及其光电特性研究 [D]. 长春: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2017.
- [10] 杨珏晗, 魏钟鸣, 牛智川. 基于二维材料异质结的光探测器研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2020, 49(3): 379-397.
- [11] 朱淼, 朱宏伟. 石墨烯/硅光电探测器 [J]. 自然杂志, 2016, 38(2): 97-100.
- [12] LI Xinming, ZHU Hongwei. The graphene-semiconductor Schottky junction [J]. Physics Today, 2016, 69(9): 47-51.
- [13] 马锦. TiO_2 薄膜微结构及其光电特性研究 [D]. 合肥: 安徽大学, 2007.
- [14] 崔玉民. 负载贵金属的 TiO_2 光催化剂的研究进展 [J]. 贵金属, 2007, 28(3): 62-65, 70.
- [15] SANI S R. Analysis of optoelectronic properties of TiO_2 nanowires/Si heterojunction arrays [J]. Chinese Physics B, 2014, 23(10): 107302.
- [16] SINGH R, KUMAR M, SAINI M, et al. White light-driven photo response of TiO_2 thin films: influence of substrate texturing [J]. Solar Energy, 2018, 174(11): 231-239.
- [17] BENCHERIF H, DJEFFAL F, FERHATI H. Performance enhancement of Pt/ TiO_2 /Si UV-photodetector by optimizing light trapping capability and interdigitated electrodes geometry [J]. Superlattices and Microstructures, 2016, 97(9): 303-312.
- [18] MAJID S, AHMAD K S. Analysis of dopant concentration effect on optical and morphological properties of PVD coated Cu-doped Ni_3S_2 thin films [J]. Optic, 2019, 187: 152-163.
- [19] LIMA F M, MARTINS F M, MAIA J, et al. Nanostructured titanium dioxide average size from alternative analysis of Scherrer's Equation [J]. Matéria, 2018, 23(1): 11965.
- [20] SADEK M S, WASLY H S, BATOO K M. X-ray peak profile analysis and optical properties of CdS nanoparticles synthesized via the hydrothermal method [J]. Applied Physics, 2019, 125(4): 1-17.
- [21] JAY M, CHITHRA, SATHYA M, et al. Effect of pH on crystal size and photoluminescence property of ZnO nanoparticles prepared by chemical precipitation method [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2015, 28(3): 394-404.
- [22] YAKUPHANOGU F. Electrical characterization and device characterization of ZnO microring shaped films by sol-gel method [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2010, 507(1): 184-189.
- [23] LÓPEZ R, GÓMEZ R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 61(1): 1-7.
- [24] EL-NAHASS M, FARAG A, ABU-SAMHA F, et al. Temperature and frequency dependencies of AC and dielectric characterizations of copper tetraphenylporphyrin thin films [J]. Vacuum, 2014, 99: 153-159.
- [25] SHEHATA M M, ABDEL-MALIK T G, Abdelhady K. AC impedance spectroscopy on Al/ p -Si/ ZnTPyP /Au heterojunction for hybrid solar cell applications [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2018, 736(5): 225-235.
- [26] PRAKASH B S, VARMA K B R. Effect of sintering conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: a comparative study [J]. Physica B: Condensed Matter, 2006, 382(1/2): 312-319.

(下转第 405 页)

[24] DIANA X T ,DAISUKE S ,ARIK Y ,et al. Bifurcation and Chaos in a model of cardiac early afterdepolarizations

[J]. Physical Review Letters 2009 ,102(25) : 258103.

The Stable Amplitude Chimera States in the Coupled Neuron Oscillators with the Attractive and Repulsive Coupling

LIU Weiqing ,PENG Yuxiang

(School of Science ,Jiangxi University of Science of Technology ,Ganzhou Jiangxi 341000 ,China)

Abstract: The amplitude chimera ,characterized by the coexistence of spatially correlated oscillators and spatially noncoherent oscillators in coupled oscillators ,is closely related to the internal mechanism of animal unihemispheric sleep. Because of its characteristics of the sensitivity to the initial values and the short survival time ,it is often regarded as a transition state towards system synchronization. By introducing attractive and repulsive coupling ,the coupled neuron oscillators may transit from phase chimera state to stable amplitude chimera state and death chimera state with the increment of the attractive coupling intensity. The cluster number of the amplitude chimera states decreases with the increment of the coupling radius with a relation of power law. With the analysis of the model of two coupled oscillators ,it is found that the stable amplitude chimera state is formed by the competition between a coupled of small amplitude oscillations with positive and negative rotation center generated by the Hopf bifurcation and the original large amplitude oscillation. With the further increment of the coupling strength ,the small amplitude oscillation moves towards the oscillation death with positive value and negative values which may form the amplitude death chimera state with the competition between them as the coupling radius increases.

Key words: amplitude chimera states; chimera death; coupled neuron oscillator

(责任编辑: 冉小晓)

(上接第 398 页)

The Study on Impedance Characteristics of Titanium Dioxide/Silicon Heterojunction Photoconductive Sensor

ZHOU Xiaoyan ,HAN Lili* ,ZHANG Xiangxiang ,WANG Lixin ,YANG Xifeng

(College of Science ,China University of Petroleum ,Qingdao Shandong 266580 ,China)

Abstract: Titanium dioxide (TiO_2) thin film is prepared by spray pyrolysis on monocrystalline silicon (Si) . TiO_2 / Si heterojunction photoconductive sensor is formed by metal indium as back electrode on TiO_2 thin film. The crystal microstructure and surface morphology of TiO_2 film are characterized by X-ray diffraction (XRD) ,atomic force microscopy (AFM) and Raman spectrum. The optical absorption property of TiO_2 film are studied by UV-vis spectroscopy. The AC impedance of the samples under different visible light intensities are tested by precision digital bridge TH2828. The equivalent circuit diagram of the test device is given to explained the mechanism of photoconductivity.

Key words: TiO_2 /Si heterojunction; alternating (AC) impedance; photoconductivity mechanism

(责任编辑: 冉小晓)