

## 封面文章

基于  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$  肖特基结的  
自驱动近红外探测器\*

杜立杰 陈靖雯 王荣明†

(北京科技大学数理学院, 磁光电复合材料与界面科学北京市重点实验室、新金属材料

国家重点实验室, 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

(2023年3月28日收到; 2023年5月4日收到修改稿)

$Ti_3C_2T_x$  作为新型二维过渡金属碳化物/氮化物 (MXene) 中的一类, 具有丰富的表面官能团 ( $-OH$ ,  $-F$  和  $-O$  等), 并能够通过进一步的表面功能化调控表现出半导体特性. 目前将  $Ti_3C_2T_x$  半导体性质应用在红外光电探测器中的研究还很少. 本文研制了一种基于  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$  肖特基结的自驱动近红外光电探测器. 通过磷酸基团与  $Ti_3C_2T_x$  表面羟基的缩合反应, 制备了改性的  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  二维纳米半导体; 并采用滴涂法构建了  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$  肖特基结光电探测器. 该器件在近红外波段 (808—1342 nm) 显示出良好的检测性能和循环稳定性, 1064 nm 近红外光照射下最高响应度为 0.28 A/W, 比探测率为  $4.3 \times 10^7$  Jones, 经 10 次  $I-t$  循环后器件性能保持稳定. 由于  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$  肖特基结光电探测器具备自驱动特性和简单的制备工艺, 因此在弱光信号检测方面表现出良好的应用潜力, 例如在天文学和生物医学领域. 这为基于 MXene 的近红外探测器的设计和研制提供了新思路.

**关键词:** 近红外光电探测器, 肖特基结, MXene, 自驱动**PACS:** 85.30.-z, 85.60.Gz, 73.40.Kp, 81.07.-b**DOI:** 10.7498/aps.72.20230480

## 1 引言

近红外光通常对应波长 750—1400 nm 的电磁辐射<sup>[1]</sup>. 尽管人类视觉感知不可见, 但近红外传感在很多领域都有广泛应用, 如医疗监控、质量检查、机器视觉和生物成像等<sup>[2-5]</sup>. 作为重要的光电器件之一, 红外光电探测器可将入射光转换为电信号, 对目标波长光探测具有重要意义, 广泛应用于图像传感、夜视、光通信、图像识别和人工智能等领域<sup>[6-10]</sup>. 红外光传感传统上是通过基于单晶无机半导体材料 (如 Si, Ge, GaInAs) 探测器实现的, 这类材料通常具有加工成本高、机械不灵活和对温度敏感等缺点<sup>[11]</sup>.

自 2004 年首次成功制备石墨烯以来, 二维材料已经成为材料科学和纳米技术领域研究热点之一, 由于其独特的材料结构和优异的物理化学性能, 在光电探测、传感、催化等多个应用领域都展现出了潜在的应用前景<sup>[12]</sup>. 不同于块体材料原子间通过化学键相互作用, 二维层状材料的原子层之间通过范德瓦耳斯 (vdW) 力相结合<sup>[13]</sup>. 二维材料家族发展迅速, 已形成丰富的新材料体系, 涵盖半金属、半导体和绝缘体, 其中 MXene (过渡金属碳化物、氮化物和碳氮化物) 作为一类新型的二维材料因其丰富的化学组成和新奇的物理性质引起了广泛关注. MXene 的化学式为  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n = 1, 2, 3$ ), 其中  $M$  代表过渡金属 (如 Sc, Ti, Zr, Hf 等),  $X$  代表 C 或 N,  $T_x$  是表面官能团 (如  $-OH$ ,  $-O$  和

\* 北京市自然科学基金 (批准号: 2212034) 和国家自然科学基金 (批准号: 51971025) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [rmwang@ustb.edu.cn](mailto:rmwang@ustb.edu.cn)

—F 等)<sup>[14,15]</sup>. 目前已成功制备得到数十种不同类型的 MXene, 且理论上预测更多的 MXene 种类存在<sup>[16–18]</sup>. 其中一些 MXene 在可见光区域具有高透光率, 例如 3 nm 厚的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  二维材料的透射率达 93%, 电导率约  $5736 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ <sup>[19]</sup>. 基于其高透明性、高导电率和可功能化等优点, MXene 材料被广泛用于光电探测器. Song 等<sup>[20]</sup>采用简单的喷涂沉积方法成功制备自供电高性能 MXene/GaN 范德瓦耳斯异质结紫外光电二极管, 在 355 nm 紫外光照射下表现出  $284 \text{ mA/W}$  的高响应度以及  $7.06 \times 10^{13}$  Jones 的高比探测率. Zhang 等<sup>[21]</sup>将  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GaAs}$  肖特基结组制备了光电探测器, 在宽波段范围内表现出高灵敏度, 具有  $1.46 \text{ A/W}$  的良好响应度,  $1.23 \times 10^3$  Jones 的比探测率. Hu 等<sup>[22]</sup>基于  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-Te}$  微板范德瓦耳斯异质结构研制的近红外光电探测器, 在 915 nm 激光照射下最高响应度为  $14.99 \mu\text{A/W}$ , 比探测率为  $5.23 \times 10^7$  Jones.

上述 MXene 材料都是金属性的, 基于半导体特性的 MXene 材料光电探测器的研究还很少. 一些金属性的 MXene 经过表面功能化, 可以转变为半导体性的二维材料<sup>[23]</sup>, 如金属性  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  通过添加官能团可获得窄带隙半导体 I-type F- $\text{Ti}_3\text{C}_2$ <sup>[24]</sup>. Yan 等<sup>[25]</sup>制备了  $\text{Ti}_2\text{O}_X$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) 半导体, 其中  $\text{Ti}_2\text{OF}_2$  和  $\text{Ti}_2\text{OCl}_2$  为直接带隙半导体, 其禁带宽度可调、捕光能力强. 综上所述, 基于材料设计, MXene 二维材料对红外和可见光具有优异的吸收能力, 具有可调带隙、优异的本征导热系数和高载流子迁移率, 可用于光电探测或太阳能电池等领域<sup>[25,26]</sup>. 本文设计制备了具有半导体特征的  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  纳米片, 通过滴涂与 Au 叉指电极构成肖特基结, 制备了自驱动  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  近红外光电探测器, 在 808–1064 nm 波长内显示良好的近红外光响应和循环稳定性, 1064 nm 波长的响应度和比探测率分别为  $0.28 \text{ A/W}$  和  $4.3 \times 10^7$  Jones.

## 2 实验材料与方法

### 2.1 实验材料

氢氟酸 (HF, 40%)、盐酸 (HCl, 9 mol/L)、氯化锂 (LiCl, 99%) 购自 Aladdin Industrial Inc,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  MAX 购自 Carbon-Ukraine, 1-十四烷基磷酸 ( $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}$ , 98%) 购自 Innochem.

### 2.2 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料制备

采用溶液腐蚀法合成  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片. 具体实验过程如下: 1) 将 13.5 mL 去离子水、13.5 mL HCl 和 3 mL HF 混合并搅拌 10 min; 2) 多次少量地加入 1.5 g  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  MAX 前驱体, 避免加入过快导致放热反应氧化前驱体, 搅拌 24 h; 3) 将混合液离心并清洗至  $\text{PH} > 5$ , 收集沉淀物, 按照溶质:  $\text{LiCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:2:10$  的比例插层 8 h 以上, 机械摇晃剥离出单层或少层的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片, 收集上清液得到  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  悬浮液.

### 2.3 $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$ 材料制备

将 20 mg 1-十四烷基磷酸加入 35 mL 无水乙醇中微热溶解. 并将 50 mL 的 2 mg/mL  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  溶液加入前述溶液中. 混合溶液在  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  真空环境下磁力搅拌 3 h, 以 6000 r/min 速度离心 3 min, 用无水乙醇反复多次漂洗离心除去多余的磷酸, 直至上清液透明, 制备得到  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  乙醇溶液.

### 2.4 $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$ 近红外探测器制备

采用光刻法制备间距为  $10 \mu\text{m}$  的叉指金导电电极. 在预清洁的  $\text{SiO}_2$  衬底上涂上光致抗蚀剂. 并采用常规光刻技术对抗蚀剂进行图案化处理. 在图案化的  $\text{SiO}_2$  衬底上溅射 10 nm 的 Cr 膜和 50 nm Au 膜形成导电电极. 最后, 将制备的  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  乙醇溶液滴涂在 Au 叉指电极上, 在空气中自然干燥得到  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  近红外探测器.

### 2.5 材料表征和光电测试

用扫描电子显微镜 (SEM; NANOSEM650-670 0F) 对  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  的微观形貌进行表征. 用原子力显微镜 (AFM; Bruker Dimension Icon) 研究  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  和  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  材料的表面形貌和厚度. 用 X 射线衍射仪 (XRD; Rigaku D/Max-2550) 对所制备的样品进行晶体结构测试. 用红外光谱仪 (FTIR; Nicolet IS10) 获取材料的官能团信息. 用 X 射线光电子能谱 (XPS; Thermo escalab 250XI) 分析元素价态. 通过支持半导体表征系统 (Keithley 1500-SCS) 的探针台测量器件光响应性能. 所有测试在室温下进行.

## 3 结果与讨论

实验中,  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}$  对  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  功能化的过程

可解释为:  $C_{14}H_{31}O_3P$  对无机纳米材料进行表面改性时, 磷酸基团会与无机纳米材料表面的羟基结合,  $C_{14}H_{31}O_3P$  中长链烷基团之间的相互作用导致其在材料表面获得较高的接枝密度 [27]. 有机磷酸 C—P 键不发生自缩合反应, 在水解过程中稳定存在. 因此,  $C_{14}H_{31}O_3P$  与  $Ti_3C_2T_x$  主要是通过形成 C—P—O—X (X 代表  $Ti_3C_2T_x$ ) 键进行连接 [28], 见图 1(a). 图 1(b) 为  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3C_2T_x$ ,  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  的 X 射线衍射图 (XRD),  $Ti_3C_2T_x$  的 (002) 峰位相较于  $Ti_3AlC_2$  发生左移以及位于  $39.20^\circ$  处的 (104) 峰位的消失表明成功制备  $Ti_3C_2T_x$  [29], 其中  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  较  $Ti_3C_2T_x$  的 (002) 峰位发生右移, 是由于接枝  $C_{14}H_{31}O_3P$  后层间距变小导致 [30].

$C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$ ,  $Ti_3C_2T_x$ ,  $C_{14}H_{31}O_3P$  的红外光谱见图 1(c),  $1400\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰代表 —OH 的伸缩振动, 意味着表面存在羟基 [31],  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  羟基伸缩振动峰明显减弱, 表明  $C_{14}H_{31}O_3P$  与 —OH 在纳米片表面发生了缩合反应 [32], 这是  $Ti_3C_2T_x$  表面枝接磷酸基团的修饰过程.  $1655\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可归因于 H—O—H 的弯曲振动, 表明样品中存在水分 [27]. 同时  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  的红外光谱中出现了几个新的吸收峰, 其中  $1035\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰代表着 P=O 的伸缩振动峰 [28,30],

$2840\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应 —CH<sub>2</sub>— 基团的伸缩振动 [27], 这表明磷酸基团成功接枝到  $Ti_3C_2T_x$  表面.

利用原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对  $Ti_3C_2T_x$  和  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  的表面形貌和微观结构进行了研究. 如图 2(a) 所示, 测量得到单层的  $Ti_3C_2T_x$  纳米片厚度约为  $1.1\text{--}1.8\text{ nm}$ , 这与之前的工作结果一致 [33]. 如图 2(b) 所示,  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  的厚度约为  $2.5\text{--}3.3\text{ nm}$ , 是由于磷酸基团在  $Ti_3C_2T_x$  表面接枝导致范德瓦耳斯力增加, 致使二维纳米片堆叠 [27].  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  纳米片均方根 (RMS) 粗糙度较低, 为  $1.18\text{ nm}$ , 这有利于电荷传输. 图 2(c) 显示的风琴状形貌表明  $Ti_3C_2T_x$  成功合成 [34], 同时  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  维持了  $Ti_3C_2T_x$  原本的致密片状结构 (图 2(d)), 横向尺寸在  $700\text{--}900\text{ nm}$  之间.

XPS 用于研究纳米材料的元素组成和化学键状态. 如图 2(e) 所示, XPS 光谱证实  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  纳米片含有 P, C, O, Ti 和 F. 将  $C_{14}H_{31}O_3P$  引入后, 如图 2(f) 所示, Ti 的  $2p_{3/2}$  与  $2p_{1/2}$  主峰能级分别为  $455.3$  和  $461.68\text{ eV}$ , 与文献 [35—37] 中报道的 Ti 元素结合能一致, Ti—O  $2p_{3/2}$  对应的峰值很弱, 说明在  $C_{14}H_{31}O_3P$  的枝接过程中没有引入  $TiO_x$  等氧化杂质. 相比纯  $Ti_3C_2T_x$ , 由于在  $Ti_3C_2T_x$

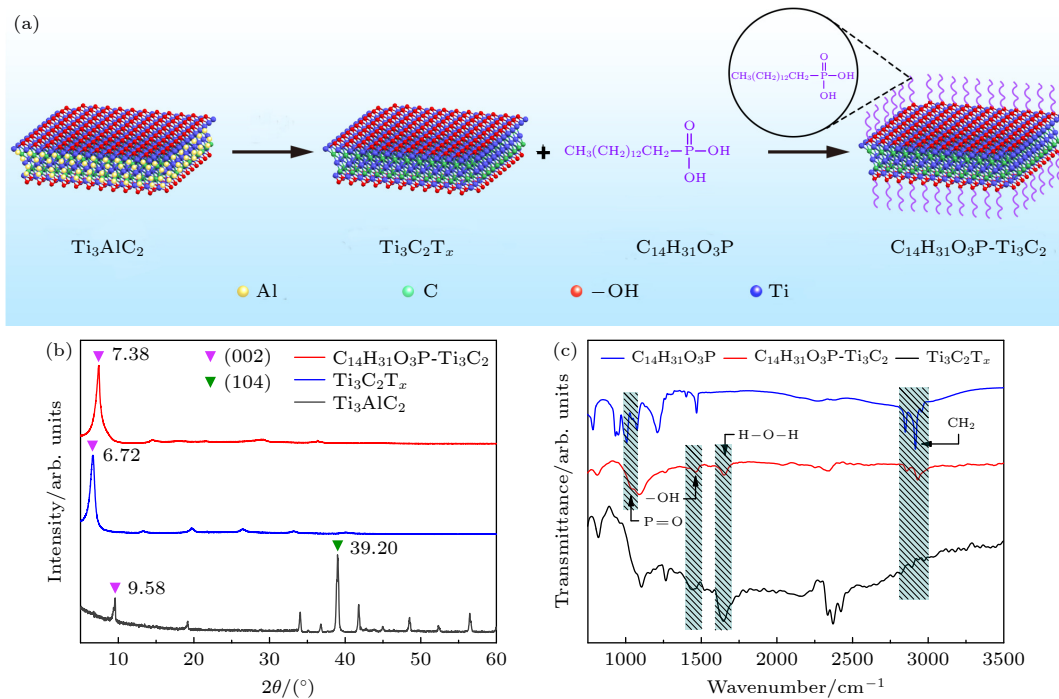


图 1 (a)  $C_{14}H_{31}O_3P$  改性  $Ti_3C_2T_x$  的过程示意图;  $Ti_3AlC_2$  MAX,  $Ti_3C_2T_x$ ,  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  的 XRD 衍射图谱 (b) 及红外光谱 (c)

Fig. 1. (a)  $C_{14}H_{31}O_3P$  modification  $Ti_3C_2T_x$  process schematic diagram; XRD diffraction diagram (b) and infrared spectrum (c) of  $Ti_3AlC_2$  MAX,  $Ti_3C_2T_x$ ,  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$ .

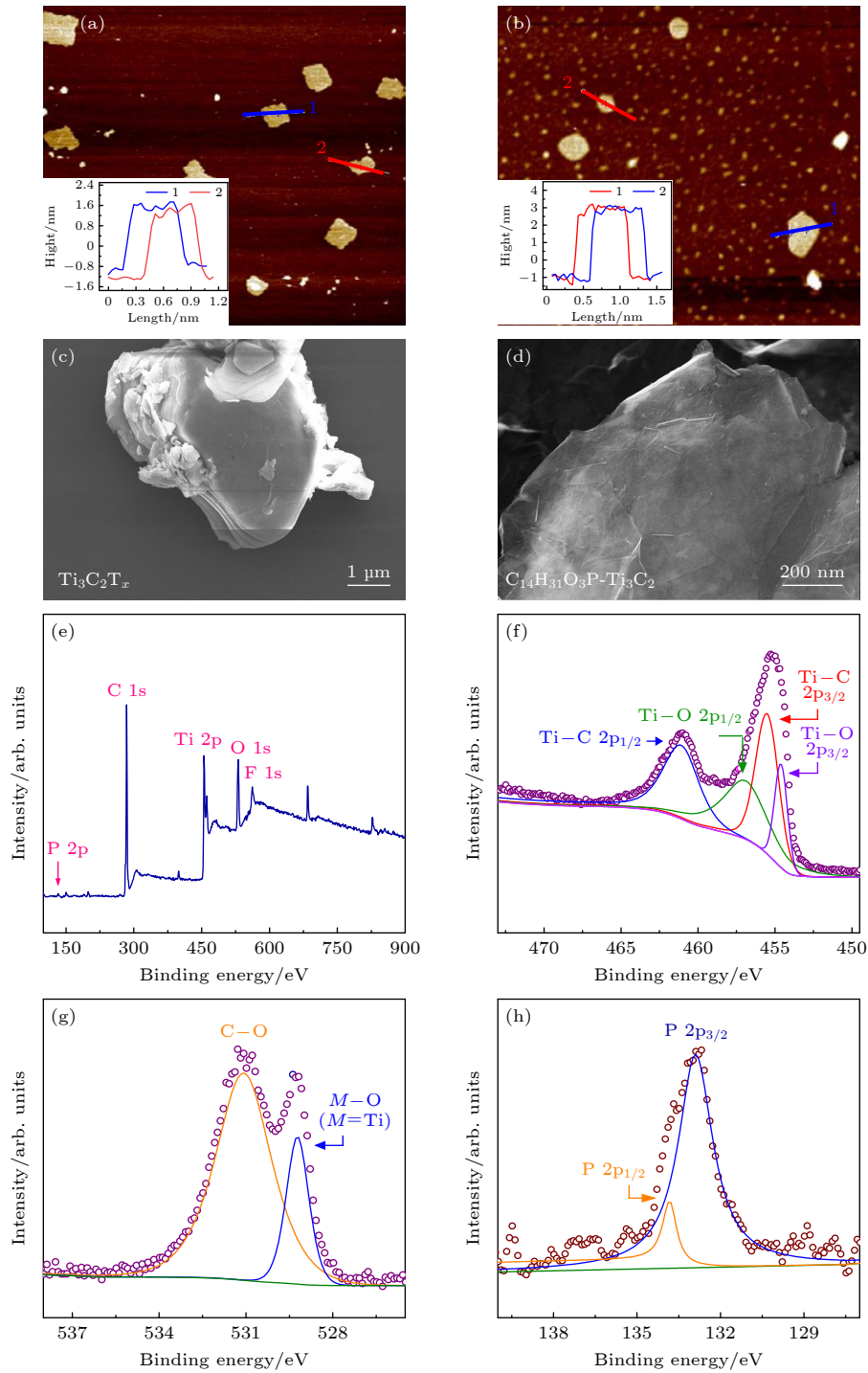


图 2  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  的 AFM 表征 (a), (b) 和 SEM 表征 (c), (d).  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  的 XPS 谱 (e) 宽扫描; (f) Ti 2p 的高分辨率; (g) O 1s 区的高分辨率; (h) P 2p 区的高分辨率

Fig. 2. AFM characteristic (a), (b) and SEM characteristics (c), (d) of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  and  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$ . XPS spectra of  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  nanosheets: (e) Wide scan; (f) high-resolution of Ti 2p region; (g) high-resolution of O 1s region; (h) high-resolution of P 2p region.

表面修饰磷酸基团,  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  在 O 1s 的 531.08 eV 位置出现了对应于 C—O 键的峰位 (图 2(g)), 同时 在 133.4 eV 出现了对应于 P 2p 的新峰 (图 2(h)). 这些表明  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}$  具有很强的  $\pi-\pi$  相互作用 [32], 成功地接枝到了  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  表面.

图 3(a) 是在功率密度为  $178.3 \text{ mW/cm}^2$  不同波长光照下器件的  $I-V$  曲线, 显示出该器件具有良好的光响应特性和较宽的光探测范围. 在低电压下观察到 S 形曲线, 意味着  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  纳米片与 Au 电极之间形成了肖特基接触 [38]. 图 3(b) 是器件

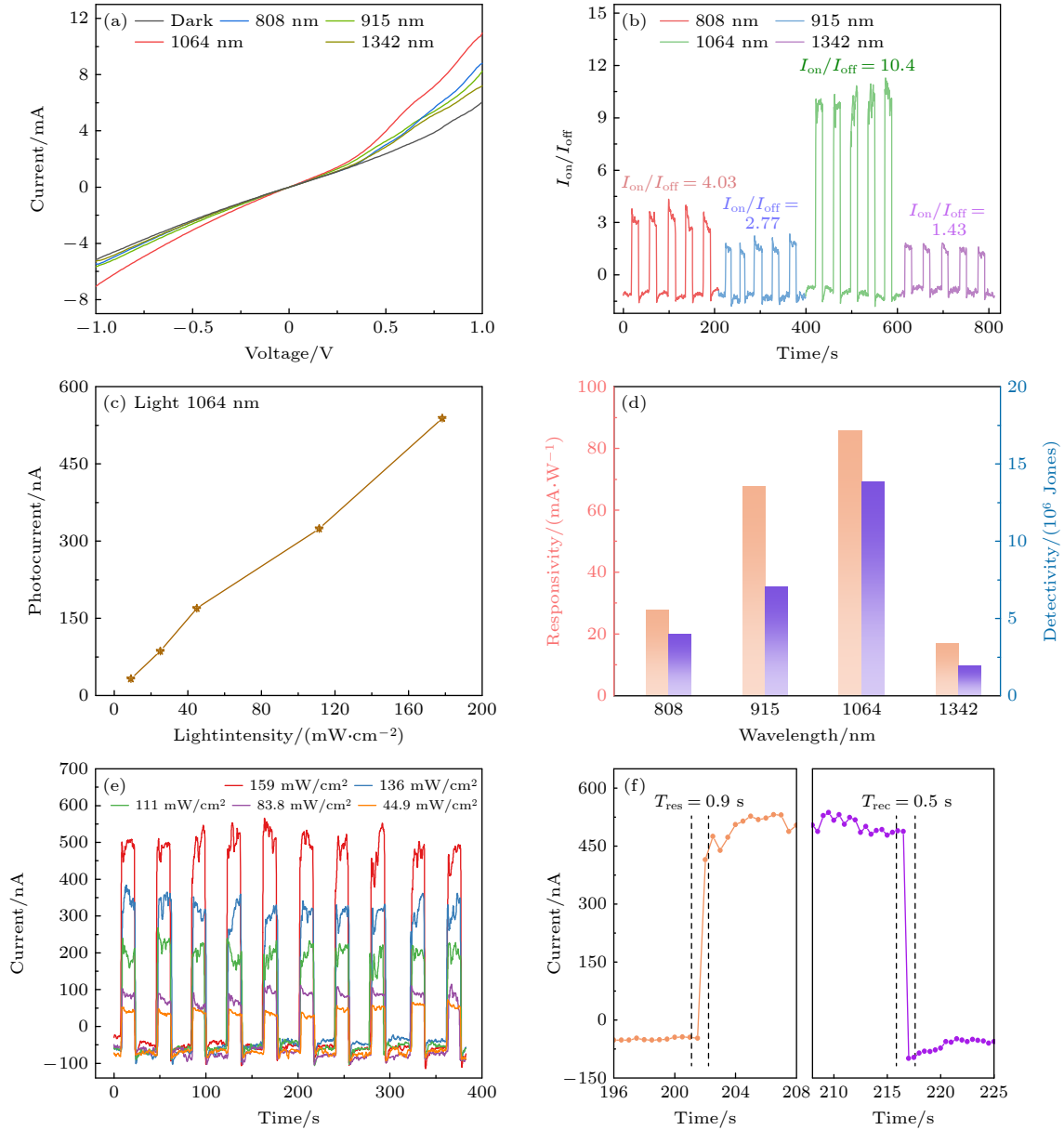


图3  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$  肖特基结器件 (a)  $I-V$  特性曲线; (b) 在 808—1342 nm 波长下的开关比  $I_{on}/I_{off}$ ; (c) 不同光功率密度下的光电流; (d) 光响应度和比探测率; (e)  $I-t$  曲线; (f) 响应时间和恢复时间

Fig. 3. Schottky junction device of  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$ : (a)  $I-V$  characteristic curve; (b) switching ratio  $I_{on}/I_{off}$  at 808–1342 nm wavelength; (c) plots of photocurrent changes with different optical power densities; (d) light response and ratio detection rate; (e)  $I-t$  characteristic curve; (f) response time and recovery time.

在 0 V 偏压下的开关比曲线, 器件在 808—1342 nm 内对光信号有较快的响应, 说明  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  肖特基光探测器在近红外光谱范围内具有较高的灵敏度. 其中对于 1064 nm 波长具有最好的表现,  $I_{on}/I_{off} \approx 10.4$ , 约是 1342 nm 光照下的 7.3 倍. 图 3(c) 是器件在不同光功率密度下的光电流变化曲线, 通过公式  $I = AP^\theta$  ( $A$  是波长常量,  $\theta$  反映光电流对光强度的响应) 可以分析光电流对光强度的依赖关系, 得到  $\theta = 1.12$ , 其值偏离 1 可归因于器件内光

生载流子的产生与迁移等过程, 表明导带边缘和费米能级之间存在有陷阱态<sup>[39]</sup>.

光响应度 ( $R_\lambda$ ) 是描述器件光电转换能力的物理量, 与器件的材料和波长有关; 比探测率 ( $D^*$ ) 反映光电探测器的灵敏度.  $R_\lambda$  和  $D^*$  计算式为<sup>[40,41]</sup>

$$R_\lambda = (I_{on} - I_{off}) / (PA), \quad (1)$$

$$D^* = \frac{R_\lambda}{(2eI_{off}/A)^{1/2}}, \quad (2)$$

其中,  $I_{on}$  是光电流,  $I_{off}$  是暗电流,  $P$  为光功率密

度,  $A$  为有效照明区域面积,  $e$  是电子的电荷量. 当光子入射到光敏材料表面时, 一些光子会激发光敏材料产生电子空穴对并形成电流. 收集到的电子与所有入射光子数之比称为外量子效率 (EQE), 这是评估光电探测器灵敏度的关键参数. EQE 可通过以下公式计算 [42]:

$$\text{EQE} = R_\lambda \left( \frac{hc}{e\lambda} \right) \quad (3)$$

式中,  $h$  是普朗克常数,  $c$  是光速,  $\lambda$  是入射光的波长.

当探测器功率密度为  $178.3 \text{ mW/cm}^2$  时,  $R_\lambda$  和  $D^*$  随波长的变化如图 3(d) 所示, 在  $808\text{--}1064 \text{ nm}$  波长内, 光响应度和比探测率随着波长的增加不断增大, 在  $1064 \text{ nm}$  处显示出最高的响应度为  $85 \text{ mA/W}$ , 最大比探测率为  $1.38 \times 10^7 \text{ Jones}$ , 在  $1064\text{--}1342 \text{ nm}$  内, 光响应度和比探测率随着波长的增加开始明显下降, 较  $1064 \text{ nm}$  降低了  $83.8\%$ . 图 3(e) 展示了器件在不同  $1064 \text{ nm}$  波长激光功率密度下的电流-时间 ( $I$ - $t$ ) 特性, 经过 10 次周期为  $30 \text{ s}$  动态循环测试, 光电流未有明显衰减, 表明该器件具有优秀的循环稳定性. 同时,  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2/\text{Au}$  肖特基结探测器的光响应特性与光功率有很大关系, 光电流随光功率的增加而增大. 此外探测器的光响应度、比探测率以及外量子效率随着光功率的增加而降低, 如表 1 所列. 这一现象可能是由于载流子散射或由于陷阱态引起的光激发载流子复合几率的增加引起 [43], 当功率密度为  $9.2 \text{ mW/cm}^2$  时, 得到  $D^* = 4.3 \times 10^7 \text{ Jones}$ ,  $R_\lambda$  为  $0.28 \text{ A/W}$ . 反应时间 ( $T_{\text{res}}$ ) 和恢复时间 ( $T_{\text{rec}}$ ) 也是评价光电探测器的关键. 如图 3(f) 所示, 描述了  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2/\text{Au}$  在  $1064 \text{ nm}$  激光照射下的响应时间和恢复时间, 分别为  $0.9 \text{ s}$  和  $0.5 \text{ s}$ , 说明所制作的器件具有较快的响应速度, 能够有效地分离或复合电子-空穴对 [38].

表 1 不同光功率下的响应度、比探测率以及外量子效率

Table 1. Responsivity, specific detection rate, and external quantum efficiency at different light power.

$P/(\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R/(10^{-1}\text{A}\cdot\text{W}^{-1})$	$D^*/(10^7\text{Jones})$	EQE/%
9.2	2.8	4.3	32.75
25.2	2.0	3.1	23.62
44.9	1.8	2.6	20.44
111.5	1.0	1.3	11.80
178.3	0.86	1.4	10.00

图 4(a) 是  $\text{SiO}_2$  衬底上  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2/\text{Au}$  光电器件结构示意图. 为了分析  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2/\text{Au}$  肖特基结的形成原因以及增强光响应的机制, 图 4(b) 提供了其在黑暗环境中的能带示意图.  $\Phi_B$  和  $W_m$  分别表示势垒高度和功函数.  $E_0$ ,  $E_f$ ,  $E_c$ ,  $E_v$  和  $E_{cv}$  分别代表真空能级、费米能级、导带、价带和禁带宽度.  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  是一种窄禁带半导体 [24], 由于 Au 和  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  的功函数不同, 当两者接触时, 在接触表面会形成肖特基结, 金属-半导体界面上的能带结构呈现出梯形结构, 电子会从半导体的导带顶部进入金属, 而在半导体侧的价带顶部留下空穴. 无外加偏压时, 当空间电荷区的光子能量高于  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  禁带宽度, 产生的光生电子和空穴对会在内建电场的作用下迅速分离并分别流向 Au 和  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$ , 在外部回路中产生光电流 [44]. 此外,  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  薄膜中等离子体激元诱导的热电子也是红外光响应的原因之一. 通过滴涂法在 Au 上获得的  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2$  薄膜是由无序堆积的几层纳米薄片组成. 这些二维纳米薄片的尺寸约为数百纳米, 具有高密度缺陷, 被认为可以有效地放松等离子体动量限制, 促进热电子的产生 [32]. 等离子体激元诱导的热电子被激发, 在红外光下穿过肖特基势垒, 贡献

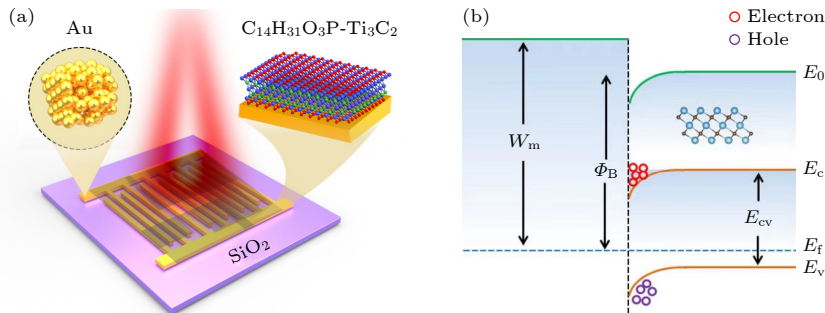


图 4 (a)  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2/\text{Au}$  光电探测器示意图; (b) 肖特基结的能带示意图

Fig. 4. (a) Schematic diagram of  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P-Ti}_3\text{C}_2/\text{Au}$  photodetector; (b) schematic energy band diagram of the Schottky.

光电流<sup>[21]</sup>. 因此, 近红外范围内的光被纳米材料吸收, 光生载流子被外部电极分离收集, 克服肖特基势垒促成自供电行为, 在外部电路中产生光电流.

## 4 结 论

本文设计制备了一种自驱动、宽响应区间的  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$  肖特基结近红外光电探测器. 将膦酸基团与  $Ti_3C_2T_x$  表面羟基经缩合反应制备了  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  纳米片, 成功组装了具有半导体性的  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$  异质结构光电探测器, 并显示良好的近红外光 (808—1064 nm) 光响应特性: 在 1064 nm 波长光照射下, 比探测率为  $4.3 \times 10^7$  Jones, 响应度为 0.28 A/W, 经 10 次循环测试后未观察到明显的光电流衰减. 与传统的 MXene 光探测器相比, 本文制备的  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$  光电探测器还实现了自驱动功能, 提出了自驱动的物理机制, 为基于 MXene 的近红外探测器的设计和研制提供了一条新途径.

## 参考文献

- [1] Tantum S L, Yu Y L, Collins L M 2008 *IEEE Geosci. Remote Sens. Lett.* **5** 103
- [2] Xu H H, Liu J, Zhang J, Zhou G D, Luo N Q, Zhao N 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700975
- [3] Millan M S, Escofet J 2004 *Opt. Lett.* **29** 1440
- [4] Jonsson P, Casselgren J, Thornberg B 2015 *IEEE Sens. J.* **15** 1641
- [5] Homan K A, Souza M, Truby R, Luke G P, Green C, Vreeland E, Emelianov S 2012 *ACS Nano* **6** 641
- [6] Zeng L H, Lin S H, Li Z J, Zhang Z X, Zhang T F, Xie C, Mak C H, Chai Y, Lau S P, Luo L B, Tsang Y H 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1705970
- [7] Zhuo R R, Zeng L H, Yuan H Y, Wu D, Wang Y G, Shi Z F, Xu T T, Tian Y T, Li X J, Tsang Y H 2019 *Nano Res.* **12** 183
- [8] Wang F, Wang Z X, Yin L, Cheng R Q, Wang J J, Wen Y, Shifa T A, Wang F M, Zhang Y, Zhan X Y, He J 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 6296
- [9] Liu J L, Li X, Wang H, Yuan G, Suvorova A, Gain S, Ren Y L, Lei W 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 31810
- [10] Chao J F, Xing S M, Liu Z D, Zhang X T, Zhao Y L, Zhao L H, Fan Q F 2018 *Mater. Res. Bull.* **98** 194
- [11] Marques-Hueso J, Jones T D A, Watson D E, Ryspayeva A, Esfahani M N, Shuttleworth M P, Harris R A, Kay R W, Desmulliez M P Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1704451
- [12] Sun Y H, Mu C Y, Jiang W G, Zhou L, Wang R M 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 066801 (in Chinese) [孙颖慧, 穆丛艳, 蒋文贵, 周亮, 王荣明 2022 物理学报 **71** 066801]
- [13] Jiang X T, Kuklin A V, Baev A, Ge Y Q, Agren H, Zhang H, Prasad P N 2020 *Phys. Rep. Rev. Sec. Phys. Lett.* **848** 1
- [14] Xu H, Ren A B, Wu J, Wang Z M 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2000907
- [15] Li R Y, Zhang L B, Shi L, Wang P 2017 *ACS Nano* **11** 3752
- [16] Fu H C, Ramalingam V, Kim H, Lin C H, Fang X S, Alsharceef H N, He J H 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900180
- [17] Li Y B, Shao H, Lin Z F, Lu J, Liu L Y, Duployer B, Persson P O A, Eklund P, Hultman L, Li M, Chen K, Zha X H, Du S Y, Rozier P, Chai Z F, Raymundo-Pinero E, Taberna P L, Simon P, Huang Q 2020 *Nat. Mater.* **19** 894
- [18] Hantanasirisakul K, Zhao M Q, Urbankowski P, Halim J, Anasori B, Kota S, Ren C E, Barsoum M W, Gogotsi Y 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1600050
- [19] Zhang C F J, Pinilla S, McEyoy N, Cullen C P, Anasori B, Long E, Park S H, Seral-Ascaso A, Shmeliov A, Krishnan D, Morant C, Liu X H, Duesberg G S, Gogotsi Y, Nicolosi V 2017 *Chem. Mater.* **29** 4848
- [20] Song W D, Chen J X, Li Z L, Fang X S 2021 *Adv. Mater.* **33** 2101059
- [21] Zhang X W, Shao J H, Yan C X, Wang X M, Wang Y F, Lu Z H, Qin R J, Huang X W, Tian J L, Zeng L H 2021 *Mater. Des.* **207** 109850
- [22] Hu C Q, Li L, Shen G Z 2021 *Chin. J. Chem.* **39** 2141
- [23] Khazaei M, Arai M, Sasaki T, Chung C Y, Venkataramanan N S, Estili M, Sakka Y, Kawazoe Y 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2185
- [24] Zhang X, Zhang Z H, Zhou Z 2018 *J. Energy Chem.* **27** 73
- [25] Yan L, Zhu J J, Wang B T, He J J, Song H Z, Chu W B, Tretiak S, Zhou L J 2022 *Nano Lett.* **22** 5592
- [26] Zha X H, Huang Q, He J, He H M, Zhai J Y, Francisco J S, Du S Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 27971
- [27] Feng Q, Deng F K, Li K C, Dou M Y, Zou S, Huang F C A 2021 *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **625** 126903
- [28] Mutin P H, Guerrero G, Vioux A 2005 *J. Mater. Chem.* **15** 3761
- [29] Yang S, Zhang P P, Wang F X, Ricciardulli A G, Lohe M R, Blom P W M, Feng X L 2018 *Angew. Chem. Int. Edit.* **57** 15491
- [30] Lin Z Y, Sun D F, Huang Q, Yang J, Barsoum M W, Yan X B 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 14096
- [31] Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16098
- [32] Ye H J, Shao W Z, Zhen L 2013 *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **427** 19
- [33] Ye Y T, Yi W C, Liu W, Zhou Y, Bai H, Li J F, Xi G C 2020 *Sci. China Mater.* **63** 794
- [34] Jimmy J, Kandasubramanian B 2020 *Eur. Polym. J.* **122** 109367
- [35] Xu H, Chen R, Ali M, Lee H, Ko M J 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2002739
- [36] Shuck C E, Han M K, Maleski K, Hantanasirisakul K, Kim S J, Choi J, Reil W E B, Gogotsi Y 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 3368
- [37] Lipatov A, Alhabeb M, Lukatskaya M R, Boson A, Gogotsi Y, Simitskii A 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1600255
- [38] Cho K, Pak J, Kim J K, Kang K, Kim T Y, Shin J, Choi B Y, Chung S, Lee T 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705540
- [39] Zeng L H, Wang M Z, Hu H, Nie B, Yu Y Q, Wu C Y, Wang L, Hu J G, Xie C, Liang F X, Luo L B 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9362
- [40] Li X H, Zhang M, Yang J, Xing S, Gao Y, Li Y Z, Li S Y, Wang C J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 048501 (in Chinese) [李秀华, 张敏, 杨佳, 邢爽, 高悦, 李亚泽, 李思雨, 王崇杰 2022 物理学报 **71** 048501]
- [41] Yadav A, Agrawal J, Singh V 2021 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **33** 1065

- [42] Xuan X M, Wang J H, Mao Y Q, Ye L J, Zhang H, Li H L, Xiong Y Q, Fan S Q, Kong C Y, Li W J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 238502 (in Chinese) [玄鑫森, 王加恒, 毛彦琦, 叶利娟, 张红, 李泓霖, 熊元强, 范嗣强, 孔春阳, 李万俊 2021 物理学报 **70** 238502]
- [43] Feng W, Wu J B, Li X L, Zheng W, Zhou X, Xiao K, Cao W W, Yang B, Idrobo J C, Basile L, Tian W Q, Tan P H, Hu P A 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 7022
- [44] Sun M X, Yang P F, Xie D, Sun Y L, Xu J L, Ren T L, Zhang Y F 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1800580

## COVER ARTICLE

# Self-driven near infrared photoelectric detector based on $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$ Schottky junction\*

Du Li-Jie    Chen Jing-Wen    Wang Rong-Ming<sup>†</sup>

(Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

( Received 28 March 2023; revised manuscript received 4 May 2023 )

## Abstract

$Ti_3C_2T_x$ , as one of new two-dimensional materials MXene, has abundant surface functional groups ( $-OH$ ,  $-F$ , and  $-O$ , etc.) and can exhibit semiconductor properties through further surface functionalization. In addition, it has excellent absorption capabilities for both infrared and visible light. Currently, there is limited research on applying the semiconductor properties of  $Ti_3C_2T_x$  to infrared photodetectors. In this study, a self-driven near-infrared photodetector based on a  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$  Schottky junction is developed. The modified  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  two-dimensional semiconductor is prepared by a simple solution method, in which the phosphonic acid group reacts with the hydroxyl group on the  $Ti_3C_2T_x$  surface. The  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$  photodetector is constructed by using a drop-coating method at room temperature. The observation of an S-shaped curve in the  $I-V$  characteristics indicates the formation of a Schottky junction between  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  nanosheets and the Au electrode. The device exhibits good detection performance in the near-infrared band (808–1342 nm), with a maximum responsivity of 0.28 A/W, a detectivity of  $4.3 \times 10^7$  Jones and an external quantum efficiency (EQE) of 32.75% under 1064 nm infrared light illumination. The  $I_{on}/I_{off}$  ratio is 10.4, which is about 7.3 times higher than that under 1342 nm light. The response time and the recovery time of the device are 0.9 s and 0.5 s, respectively. After 10 cycles of  $I-t$ , the photocurrent does not show any significant decay, indicating excellent repeatability and cycle stability of the device. Owing to the built-in electric field formed by the Schottky junction, photo-generated electrons and holes can quickly separate and produce photocurrent in the external circuit without the need for external voltage driving. In addition, the  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2$  film obtained by drop-casting on Au is composed of several layers of nanosheets that are randomly stacked, which can effectively relax the plasma momentum limitation, promote the generation of hot electrons, and contribute to the photocurrent. As the  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$  Schottky junction photodetector possesses self-driven characteristics and simple fabrication process, it exhibits great potential applications in detecting weak light signals, such as in the fields of astronomy and biomedical science. The successful fabrication of this photodetector provides a new approach for designing and developing MXene-based near-infrared detectors, thus promoting further advancements in this field.

**Keywords:** near infrared photoelectric detectors, Schottky junction, MXene, self-drive

**PACS:** 85.30.-z, 85.60.Gz, 73.40.Kp, 81.07.-b

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230480

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2212034) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51971025).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [rmwang@ustb.edu.cn](mailto:rmwang@ustb.edu.cn)





基于 $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$ 肖特基结的自驱动近红外探测器

杜立杰 陈靖雯 王荣明

Self-driven near infrared photoelectric detector based on  $C_{14}H_{31}O_3P-Ti_3C_2/Au$  Schottky junction

Du Li-Jie Chen Jing-Wen Wang Rong-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 138502 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230480

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230480>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

基于p-n结中反常光电转换现象的新型带间跃迁量子阱红外探测器

Anomalous light-to-electricity conversion of low dimensional semiconductor in p-n junction and interband transition quantum well infrared detector

物理学报. 2018, 67(12): 128101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180588>

具有变革性特征的红外光电探测器

Recent progress on advanced infrared photodetectors

物理学报. 2019, 68(12): 120701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190281>

多孔GaN/CuZnS异质结窄带近紫外光电探测器

Narrowband near-ultraviolet photodetector fabricated from porous GaN/CuZnS heterojunction

物理学报. 2022, 71(21): 218501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220990>

自驱动柔性生物医学传感器的研究进展

Research progress of self-powered flexible biomedical sensors

物理学报. 2020, 69(17): 178704 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201012>

自驱动的Janus微球在具有不同障碍物的表面上的运动行为研究

The dynamics of self-propelled Janus microspheres near obstacles with different geometries

物理学报. 2019, 68(13): 134702 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190711>

超薄介质插层调制的氧化铟锡/锗肖特基光电探测器

Indium tin oxid/germanium Schottky photodetectors modulated by ultra-thin dielectric intercalation

物理学报. 2021, 70(17): 178506 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210138>