

## FABRICATION OF UV PHOTODETECTOR BASED ON P-N HETEROJUNCTION USING TiO<sub>2</sub>, NiO AND CARBON MATERIALS

Tran Phuong Nam<sup>1</sup>, Le Tien Ha<sup>2</sup>, Nguyen Duy Cuong<sup>1</sup>, Duong Thanh Tung<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Hanoi University of Science and Technology

<sup>2</sup>TNU - University of Sciences

| ARTICLE INFO   | ABSTRACT   |
|--|--|
| <p><b>Received:</b> 08/8/2021</p> <p><b>Revised:</b> 27/8/2021</p> <p><b>Published:</b> 27/8/2021</p>  | <p>In this study, UV detector device based on the photoconductive effect of some wide bandgap semiconductors such as titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), nickel oxide (NiO) are fabricated by all solution process. The final device has a bottom-up structure of FTO/TiO<sub>2</sub>/NiO/Carbon, respectively. The 365 nm LED light source has been irradiated for the sensitivity and the Volt-Ampere (I-V) characteristic of the device. The measurement parameter such as: Responsivity (R) = 17.5 (at 0V) and R=250 (at 0.5V); The detection index is also very high with D = 10<sup>13</sup> Jones; response time <math>\tau_r = 0.35</math> s and decay time <math>\tau_f = 0.3</math> s; open circuit voltage <math>V_{oc} = 0.45</math> V. Actual performance of the device is verified by connecting a motor in series (1 V and 30 mA). All the obtained results show that the highly sensitive components produced by the team are capable of self-powered operation and most importantly, have high applicability in many areas of life.</p> |
| <p><b>KEYWORDS</b></p> <p>All-solution process</p> <p>NiO p-type semiconductor</p> <p>TiO<sub>2</sub> n-type semiconductor</p> <p>Heterojunction</p> <p>Self-powered photodetector</p> |  |

## CHẾ TẠO LINH KIỆN NHẠY QUANG VÙNG BƯỚC SÓNG UV BẰNG PHƯƠNG PHÁP DUNG DỊCH DỰA TRÊN TIẾP XÚC DỊ THỂ P-N TỪ CÁC VẬT LIỆU TiO<sub>2</sub>, NiO VÀ CÁC-BON

Trần Phương Nam<sup>1</sup>, Lê Tiến Hà<sup>2</sup>, Nguyễn Duy Cường<sup>1</sup>, Dương Thanh Tùng<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

| THÔNG TIN BÀI BÁO   | TÓM TẮT   |
|---|---|
| <p><b>Ngày nhận bài:</b> 08/8/2021</p> <p><b>Ngày hoàn thiện:</b> 27/8/2021</p> <p><b>Ngày đăng:</b> 27/8/2021</p>  | <p>Trong nghiên cứu này, linh kiện nhạy quang vùng bước sóng UV nhờ vào hiệu ứng quang dẫn của một số chất bán dẫn vùng cấm rộng như titan đioxit (TiO<sub>2</sub>), niken oxit (NiO) được chế tạo bằng phương pháp quay phủ dung dịch. Từ đó, linh kiện được hoàn thành có cấu trúc từ dưới lên trên lần lượt là FTO/TiO<sub>2</sub>/NiO/Cac-bon. Nguồn sáng Led có bước sóng 365 nm đã được sử dụng trong phép đo độ nhạy và đặc tính Vôn-Ampe (I-V) của linh kiện. Các kết quả đo của linh kiện hoàn chỉnh như: độ nhạy (Responsivity) đạt đến R=17,5 (tại 0V) và R=250 (tại 0,5V); chỉ số phát hiện (Detectivity) cũng rất cao với D=10<sup>13</sup> Jones; thời gian đáp ứng <math>\tau_r = 0,35</math> s và thời gian suy giảm <math>\tau_f = 0,3</math> s; điện áp hở mạch <math>V_{oc} = 0,45</math> V. Khả năng hoạt động thực tế của linh kiện được kiểm chứng bằng cách mắc nối tiếp với một mô-tơ (1 V và 30 mA). Tất cả các kết quả đã thu được cho thấy linh kiện mà nhóm chế tạo có độ nhạy cao có khả năng hoạt động tự cấp nguồn và quan trọng nhất là có tính ứng dụng cao trong nhiều lĩnh vực đời sống.</p> |
| <p><b>TỪ KHÓA</b></p> <p>Quay phủ dung dịch</p> <p>NiO bán dẫn loại p</p> <p>TiO<sub>2</sub> bán dẫn loại n</p> <p>Chuyển tiếp dị thể</p> <p>Linh kiện nhạy quang (UV) tự cấp nguồn</p> |   |

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.4870>

\* Corresponding author. Email: tung.duongthanh@hust.edu.vn

## 1. Giới thiệu

Phổ ánh sáng tự nhiên được chia làm ba vùng bước sóng cơ bản là tia cực tím (UV), tia hồng ngoại và vùng ánh sáng khả kiến. Trong đó, tia cực tím (UV) nhận được nhiều sự quan tâm sau khi nó được phát hiện bởi Johann Ritte vào năm 1801. Mặc dù chỉ chiếm chưa đến 10% tổng bức xạ từ mặt trời nhưng tia UV lại có tác động sâu sắc đến sự tồn tại và phát triển của con người [1]. Chẳng hạn như khi phơi da dưới tia UV ở mức vừa phải sẽ mang lại lợi ích về sức khỏe, giúp cơ thể tổng hợp vitamin D, diệt trùng da, điều trị và ngăn ngừa bệnh còi xương. Trái lại, bức xạ UV quá mức cũng có thể gây ra cho con người nhiều loại bệnh như ung thư da, đục thủy tinh thể hay thậm chí là đẩy nhanh quá trình lão hóa. Những tác động đó khiến “bức xạ UV” trở thành đề tài thu hút được nhiều sự nghiên cứu trên thế giới với tiềm năng to lớn không chỉ trong lĩnh vực y tế - sức khỏe. Từ đó, yêu cầu thực tiễn đặt ra là phải có linh kiện nhạy với bước sóng UV để phục vụ đời sống.

Khoa học tiến bộ giúp cho việc nghiên cứu, chế tạo linh kiện nhạy quang vùng bước sóng UV ngày càng phát triển. Nó được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác nhau như hệ thống an ninh, giám sát môi trường, khoa học vũ trụ, sản xuất công nghiệp,... Linh kiện nhạy quang vùng bước sóng UV có ưu điểm là hoạt động ổn định, ít bị nhiễu tín hiệu, độ nhạy cao. Tuy nhiên, những linh kiện nhạy quang UV truyền thống dựa trên vật liệu Silic lại có những hạn chế là bề rộng vùng cảm hẹp, cần phải có màng lọc để loại đi những photon có tần số thấp [2], [3]. Chính vì vậy, các nhà nghiên cứu đã tìm ra các vật liệu bán dẫn khác có bề rộng vùng cảm rộng hơn như GaN, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO... [4]-[7]. Trong đó, TiO<sub>2</sub> nổi lên như một vật liệu tiềm năng với bề rộng vùng cảm rộng và có tính chất vật lý, hóa học nổi bật. Vật liệu TiO<sub>2</sub> là bán dẫn loại n có xu hướng hấp thụ năng lượng photon và hình thành các electron tự do [8]-[10]. Bên cạnh TiO<sub>2</sub>, vật liệu NiO là bán dẫn loại p cũng được sử dụng rộng rãi nhờ độ linh động hạt tải cao và chi phí sản xuất thấp [11]. Gần đây, Nguyễn và các đồng sự đã chế tạo linh kiện nhạy quang tự cấp nguồn dựa trên tiếp xúc di thể TiO<sub>2</sub>/NiO. Linh kiện đạt độ nhạy cao (0,23 A W<sup>-1</sup>), chỉ số phát hiện (1,6 × 10<sup>10</sup>), và thời gian hồi đáp nhanh (4,1 ms) [12]. Các lớp hấp thụ oxit bán dẫn vùng cảm rộng như TiO<sub>2</sub>, NiO có thể được chế tạo bằng kỹ thuật chân không hoặc được chế tạo ở áp suất phòng, ví dụ như phun xạ, bốc bay phun nhiệt phân hoặc in lưới. Để giảm giá thành, các công nghệ chế tạo linh kiện có xu hướng chuyển đổi từ công nghệ chân không (bốc bay, phun xạ...) sang áp suất phòng (in lưới, phun phủ, in lô...) với các ưu điểm như đơn giản, nhanh chóng và giá thành rẻ [13]-[15]. Trong một số nghiên cứu gần đây, chúng tôi cũng đã có một số công bố liên quan đến việc chế tạo linh kiện pin mặt trời cấu trúc perovskite FTO/TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/C đạt hiệu suất chuyển đổi quang-điện ~ 10% sử dụng phương pháp quay phủ và phun phủ ở áp suất phòng [16], [17].

Trong nghiên cứu này, linh kiện nhạy quang vùng bước sóng UV nhờ vào hiệu ứng quang dẫn của TiO<sub>2</sub> và chuyển tiếp TiO<sub>2</sub>/NiO được chế tạo bằng phương pháp quay phủ. Vật liệu bán dẫn được hòa tan trong dung môi tạo thành dung dịch và dung dịch này được sử dụng để quay phủ tạo ra các lớp cấu trúc của linh kiện. Nhóm đã chế tạo tế bào quang dẫn gồm hai lớp hai loại oxit bán dẫn được sử dụng để tạo thành cấu trúc dị thể p-n. Trong đó, TiO<sub>2</sub> là bán dẫn loại n đóng vai trò hấp thụ tia UV và được tạo màng trên đế thủy tinh FTO nhờ phương pháp quay phủ đối với TiO<sub>2</sub>. Bên trên lớp TiO<sub>2</sub>, lớp NiO bán dẫn loại p cũng được quay phủ để tạo ra cấu trúc như mong muốn. Thêm vào đó, để FTO dưới lớp bán dẫn loại n và tấm Các-bon trên lớp bán dẫn loại p có vai trò tương ứng là điện cực dưới và điện cực trên của tế bào quang dẫn. Từ đó, linh kiện được hoàn thành có cấu trúc từ dưới lên trên lần lượt là FTO/TiO<sub>2</sub>/NiO/Các-bon.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Vật liệu

Titanium butoxide [Ti(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] dạng lỏng (Aldrich, 98%), TiO<sub>2</sub> dạng keo (Dyesol 18NR-T), dung dịch Niken Acetate [Ni(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O], tấm phoi đồng phủ các-bon dẫn điện (kích thước 1.5×1.5 cm<sup>2</sup>, dày 11 μm, với điện trở suất bề mặt nhỏ hơn 30Ω/cm<sup>2</sup>, LioTech), nước

khử ion (DI), acetone và etanol (cồn) nguyên chất, để thủy tinh phủ thiếc oxit pha tạp flo [FTO] ( Pilkington, điện trở suất bằng  $7 \Omega/\text{cm}^2$ , kích thước  $3,0 \times 2,5 \text{ cm}^2$ ).

Niken-oxit nanorods được chế tạo từ phương pháp thủy nhiệt từ nghiên cứu của nhóm đã công bố trước đó [18]. Đầu tiên cho 0,05 M  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  hòa tan trong 200 ml dung môi chứa  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol}$  (Tỷ lệ thể tích là 1/9). Sau đó, dung dịch được cho vào trong hệ thống lò thủy nhiệt và được nung ở nhiệt độ  $160^\circ\text{C}$  trong 3 giờ. Sau khi làm mát, bột được lọc và rửa với nước cất và phân tán trong ethylene glycon nồng độ 400 mg/ml làm dung dịch quay phủ trong bước tiếp theo.

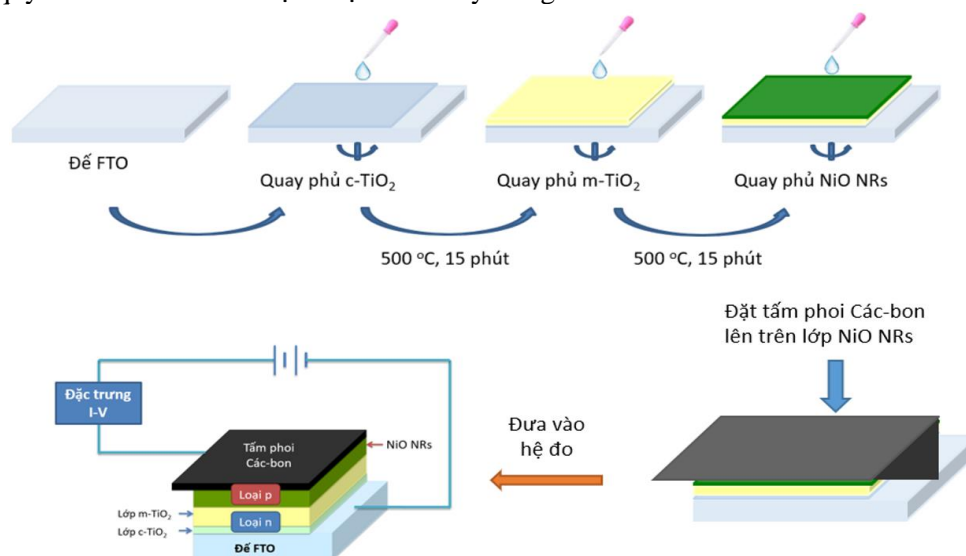
## 2.2. Chế tạo

Chế tạo lớp khóa điện tử  $\text{TiO}_2$  (c-  $\text{TiO}_2$ ): Titanium butoxide được hòa tan trong dung môi butanol để thu được dung dịch có nồng độ 0,15 M. Dung dịch này được quay phủ trên đế FTO sạch với tốc độ 3000 vòng/phút trong 30 giây. Sấy đế FTO vừa quay phủ ở nhiệt độ  $125^\circ\text{C}$  trong 10 phút, sau đó đem đi nung ở nhiệt độ  $500^\circ\text{C}$  trong 30 phút thu được lớp c- $\text{TiO}_2$  80 nm.

Chế tạo lớp  $\text{TiO}_2$  xốp (m- $\text{TiO}_2$ ): Để thu được lớp m- $\text{TiO}_2$  trên lớp c- $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ , tương tự với các thông số quay như trên, tấm để tiếp tục được quay phủ keo  $\text{TiO}_2$  hòa tan trong dung môi metanol với tỷ lệ khối lượng là 1:4. Quay phủ 1, 2 và 3 lần sẽ thu được các lớp m- $\text{TiO}_2$  dày lần lượt 200, 400 và 600 nm. Các bước sấy và nung hoàn toàn giống với lần quay phủ đầu tiên.

Sau đó, quay phủ 400 mg/ml NiO nanowires trên tấm nền m- $\text{TiO}_2/\text{c-TiO}_2/\text{FTO}$  với các thông số quay như ban đầu. Sau đó, sấy tấm nền ở nhiệt độ  $100^\circ\text{C}$  trong 5 phút.

Cuối cùng, đặt tấm phoi đồng phủ các-carbon ở trên cùng để hoàn thiện cấu trúc của linh kiện. Sơ đồ quy trình các bước chế tạo được trình bày trong Hình 1.



**Hình 1.** Sơ đồ các bước chế tạo linh kiện nhạy quang UV dựa trên tiếp xúc dị thể  $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ .

## 2.3. Đặc tính và cấu trúc

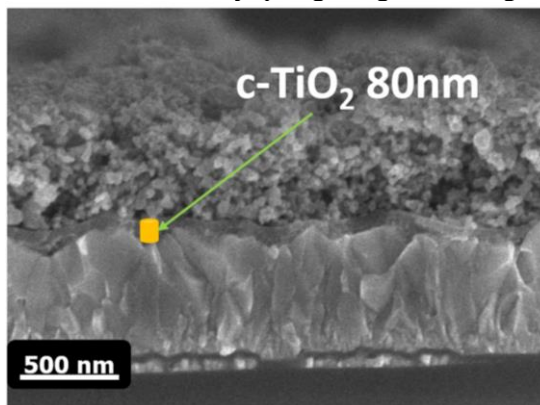
Hình thái bề mặt và mặt cắt của linh kiện được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, JEON, Nhật Bản, PTN BKEMMA, HUST). Cấu trúc tinh thể và pha của NiO được xác nhận bằng nhiễu xạ tia X (XRD, Rigaku, SmartLab) với Cu K $\alpha$  bức xạ ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$ ) ở chế độ Grazing với tốc độ quét  $4^\circ/\text{phút}$ . Phổ hấp thụ và phổ truyền qua được ghi lại trong dải bước sóng ( $\lambda$ ) 300-1200 nm bằng máy quang phổ phản xạ khuếch tán nhìn thấy được tia UV (Shimadzu, UV-2600). Đặc trưng Vôn-Ampe (I-V) của mẫu được đo bằng máy đo nguồn bốn đầu dò Keithley Model 4200 SCS (Keithley, Hoa Kỳ). Chúng tôi đã áp dụng phép đo điện áp quét tuyến tính ( $-0,5$  đến  $+1,5 \text{ V}$ ) với tốc độ quét  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . Nguồn sáng là một đèn led có bước sóng 365

nm được sử dụng để đo hiệu suất của thiết bị; Nguồn sáng được xác định cường độ sáng bằng hệ đo cầu tích phân kết hợp CCD camera LED tester (PTN Ralaco-HUST).

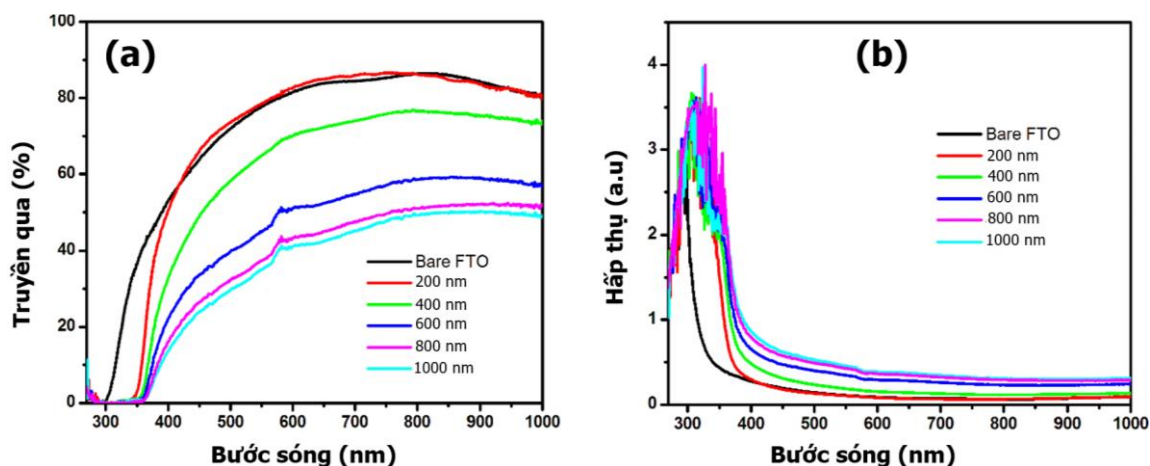
### 3. Kết quả và bàn luận

Hình 2 cho thấy mặt cắt của linh kiện sau khi đã quay phủ hai lớp  $\text{TiO}_2$  ( $c\text{-TiO}_2$  và  $m\text{-TiO}_2$ ). Từ đó, có thể nhận thấy lớp  $c\text{-TiO}_2$  có bề dày khoảng 80 nm nằm trên bề mặt của đế FTO. Lớp  $c\text{-TiO}_2$  có mật độ dày đặc đóng vai trò là một lớp “khóa” của linh kiện dựa trên chuyển tiếp dị thể p-n. Để tránh việc các lỗ trống ở miền p khuếch tán quá sâu qua miền n, lớp “khóa” này có tác dụng ngăn cản các lỗ trống trước khi nó chạm đến điện cực FTO giúp cho cơ chế hoạt động của linh kiện được bảo đảm. Mặt cắt của lớp  $m\text{-TiO}_2$  cho thấy lớp này là những cụm hạt nano nhỏ phân bố khá đều và mật độ không quá dày đặc, kích thước mỗi hạt cỡ khoảng 30 nm. Trong các nghiên cứu trước đây cho thấy, cấu trúc xốp có vai trò quan trọng trong việc tán xạ và hấp thụ năng lượng của các photon chiếu đến. Cũng từ đó, có thể rút ra được là phương pháp quay phủ hiệu quả cho việc tạo ra các lớp màng mỏng cho linh kiện cần chế tạo.

Để tìm hiểu về đặc tính hấp thụ, linh kiện được nghiên cứu qua phổ ánh sáng truyền qua và phổ hấp thụ ánh sáng với các bề dày khác nhau của lớp mesoporous- $\text{TiO}_2$  thể hiện trong Hình 3. Phổ ánh sáng truyền qua cho thấy ánh sáng ở vùng UV ( $\lambda < 365$  nm) gần như không truyền qua được lớp  $\text{TiO}_2$  (Hình 3a). Đối với vùng ánh sáng có bước sóng lớn hơn 365 nm, tỷ lệ ánh sáng truyền qua có xu hướng giảm dần khi tăng bề dày của lớp  $m\text{-TiO}_2$ . Bên cạnh đó, phổ hấp thụ cũng cho thấy tính hợp lý cùng với phổ truyền qua. Ở vùng UV, ánh sáng bị hấp thụ mạnh và mạnh nhất ở khoảng bước sóng từ 300 nm đến 370 nm. Điều này có được là nhờ vào bề rộng vùng cấm rộng của  $\text{TiO}_2$  (~3.2 eV) trong khi năng lượng của vùng UV khá lớn (khoảng từ 3,4 eV trở lên). Ngoài ra, Hình 3b cũng cho thấy được tỷ lệ hấp thụ ánh sáng của đế  $m\text{-TiO}_2/c\text{-TiO}_2/\text{FTO}$  tăng dần khi tăng bề dày của lớp mesoporous- $\text{TiO}_2$ . Qua kết quả ở Hình 3 có thể rút ra được rằng, với đặc tính hấp thụ đã thấy, vật liệu  $\text{TiO}_2$  phù hợp để chế tạo linh kiện nhạy quang vùng bước sóng UV.



Hình 2. Ảnh SEM mặt cắt của mẫu FTO/  $c\text{-TiO}_2/m\text{-TiO}_2$



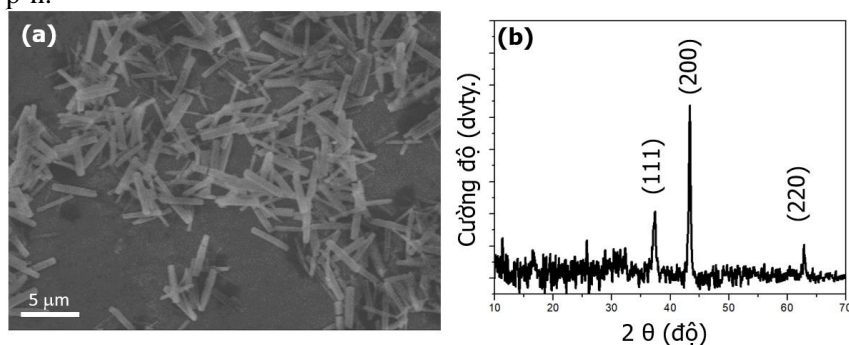
Hình 3. (a) Phổ truyền qua và (b) Phổ hấp thụ của lớp  $m\text{-TiO}_2$  độ dày từ 0 đến 1  $\mu\text{m}$  phủ trên đế FTO

Vật liệu NiO đóng vai trò lớp bán dẫn loại p được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ethanol}$  (1/9) ở  $160^\circ\text{C}$  trong 3 giờ. Ảnh SEM cho thấy chúng có dạng thanh nano có độ dài khoảng 3-4  $\mu\text{m}$  và đường kính vài trăm nm (xem Hình 4 (a)). Phổ nhiễu xạ tia X với các đỉnh đặc trưng (111), (200) và (220) của tinh thể NiO cấu trúc cubic (Hình 4 (b)).

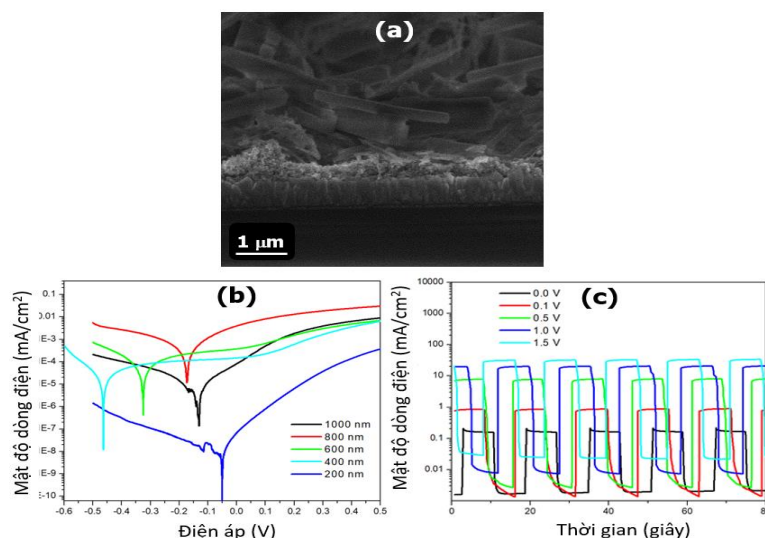
Bảng 1. Phép đo hiệu ứng Hall của mẫu NiO nanorod và  $\text{TiO}_2$

| Mẫu                                    | Loại | Độ linh động [ $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ] | Nồng độ hạt dẫn ( $1/\text{cm}^3$ ) |
|--|------|--|-------------------------------------|
| NiO NRs                                | p    | $184 \times 10^{-0}$                                   | $5,46 \times 10^{14}$               |
| 600- $m\text{-TiO}_2/80\text{-cTiO}_2$ | n    | $1,2 \times 10^{-3}$                                   | $2,99 \times 10^{15}$               |

Tính chất điện của các lớp vật liệu NiO và  $\text{TiO}_2$  được xác định bởi phép đo Hall theo phương pháp Van Der Paul. Bảng 1 cho thấy NiO NRs mang đặc trưng của bán dẫn loại p với độ linh động hạt tải  $\sim 184 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ ; trong khi nồng độ hạt dẫn đạt được là  $5,46 \times 10^{14} (1/\text{cm}^3)$ . Do có cấu trúc thanh đơn tinh thể với độ dài lên đến vài  $\mu\text{m}$  với số ít các khuyết tật nên chúng có độ linh động hạt tải lớn và nồng độ hạt dẫn thấp hơn khá nhiều so với hạt nano NiO [19]. Đối với lớp vật liệu  $\text{TiO}_2$ , kết quả cho thấy chúng có tính dẫn loại n với độ linh động hạt tải  $1,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$  và nồng độ hạt dẫn  $2,99 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Kết quả cho thấy chúng phù hợp làm lớp vật liệu trong cấu trúc chuyển tiếp p-n.

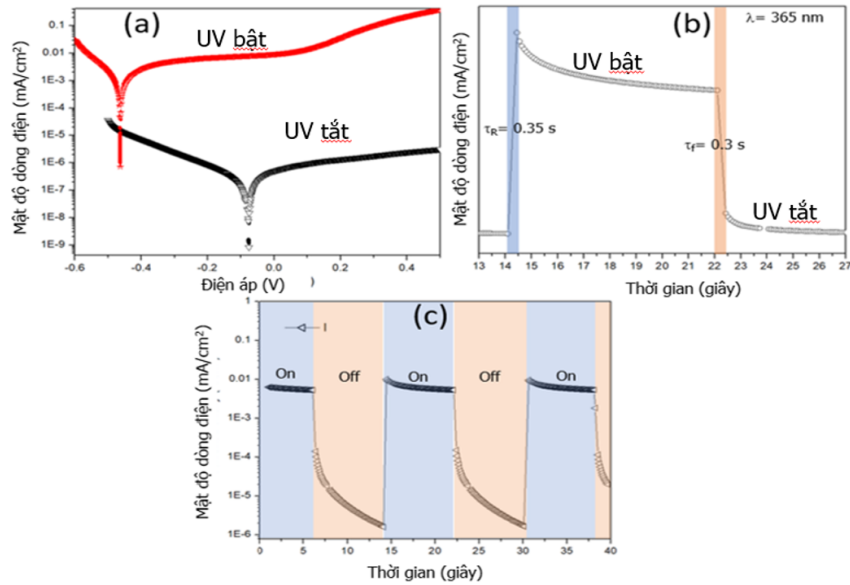


Hình 4. (a) Ảnh SEM và (b) phổ nhiễu xạ tia X mẫu NiO chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt



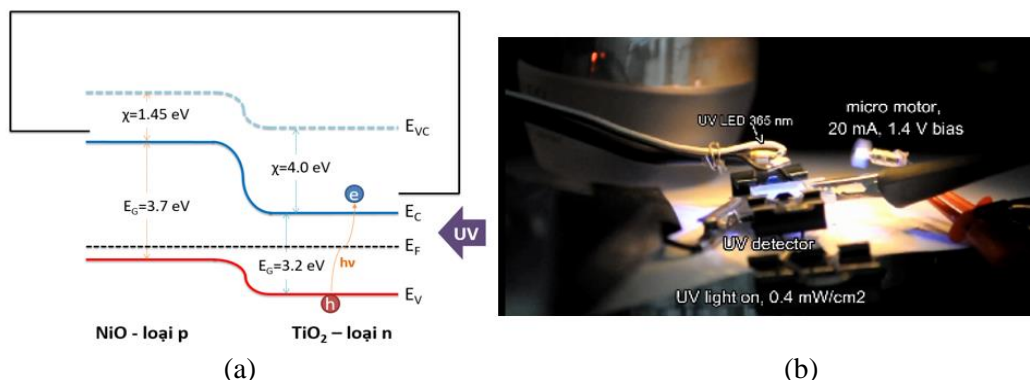
**Hình 5.** (a) Ảnh SEM mặt cắt của mẫu FTO/TiO<sub>2</sub>/NiO thanh nano, (b) Đường đặc trưng I-V của linh kiện nhạy quang cấu trúc FTO/TiO<sub>2</sub>/NiO/C theo độ dày của lớp m-TiO<sub>2</sub> khi chiếu sáng bằng nguồn LED 365 nm, 0,4 mW/cm<sup>2</sup>, và (c) Mật độ dòng điện khi “bật-tắt” nguồn sáng chiếu lên mẫu 400 nm-c-TiO<sub>2</sub>

Sau khi đã khảo sát lớp TiO<sub>2</sub>, NiO, chúng tôi đi vào nghiên cứu các đặc tính điện của linh kiện một cách tổng thể. Để trực quan, ảnh SEM chụp mặt cắt của linh kiện trong Hình 5a đã được sử dụng. Đối chiếu Hình 2, chúng tôi nhận thấy lớp NiO là những đoạn thanh nano có kích thước không đồng nhất, phân bố không quá dày đặc, tương đối đều và nằm ngang trên bề mặt của lớp TiO<sub>2</sub>. Hơn nữa, diện tích bề mặt tiếp xúc của hai lớp TiO<sub>2</sub> và NiO tương đối lớn giúp cho các hạt tải dễ dàng khuếch tán qua lớp chuyển tiếp p-n, nâng cao hiệu suất cho linh kiện [20]. Hình 5b là đồ thị biểu diễn đường đặc trưng I-V của linh kiện với các bề dày lớp mesoporous-TiO<sub>2</sub> khác nhau. Đồ thị cho thấy, từ bề dày 200 đến 800 nm, mật độ dòng có xu hướng tăng dần nhưng khi tăng đến bề dày 1000 nm, mật độ dòng lại giảm. Xu hướng này thay đổi có thể vì khi lớp m-TiO<sub>2</sub> đạt đến bề dày nhất định sẽ kéo dài quãng đường di chuyển của các hạt tải khiến cho một số lượng lớn các hạt tải bị tái hợp hình thành cặp điện tử - lỗ trống. Do đó, lượng hạt tải tới được điện cực giảm xuống khiến cho mật độ dòng giảm. Hiện tượng này cũng gây ra xu hướng thay đổi của điện áp hở mạch ( $V_{oc}$ ) theo bề dày m-TiO<sub>2</sub>. Từ bề dày 200 đến 400 nm,  $V_{oc}$  tăng rất mạnh từ 0,05 đến 0,45 V. Khi độ dày lớp m-TiO<sub>2</sub> tăng từ 400 đến 1000 nm,  $V_{oc}$  có xu hướng giảm dần từ 0,46 xuống đến 0,12 V. Qua việc phân tích đồ thị trong Hình 5c, chúng tôi nhận thấy 400 nm là bề dày tối ưu nhất cho linh kiện cả về mật độ dòng ( $I_{sc}$ ) và điện áp hở mạch ( $V_{oc}$ ). Để chứng minh hiệu quả của chuyển tiếp p-n này, chúng tôi khảo sát bằng cách chiếu đèn led UV 365 nm theo chu kỳ thời gian bật/tắt vào bề mặt linh kiện, đồng thời đặt các điện áp ngoài khác nhau vào hai cực của linh kiện. Kết quả được biểu diễn bằng đồ thị trong Hình 5c. Đồ thị cho thấy hoạt động của linh kiện hoạt động rất ổn định theo thời gian. Khi đèn UV trong trạng thái bật hoặc tắt, mật độ dòng điện đều có xu hướng tăng lên khi điện áp ngoài tăng. Tuy nhiên, tỷ lệ mật độ dòng sáng (đèn UV bật) và mật độ dòng tối (đèn UV tắt) không theo xu hướng kể trên. “Tỷ lệ bật/tắt” này lớn nhất là 2000 lần khi điện áp ngoài đặt vào linh kiện là 1V. Điều này xảy ra là do tại điện áp 1,5V, mặc dù mật độ dòng sáng vẫn tăng nhưng mật độ dòng tối lại tăng mạnh hơn khiến cho “tỷ lệ bật/tắt” giảm so với khi điện áp ngoài là 1V.



**Hình 6.** (a) Đường đặc trưng I-V của linh kiện nhạy quang cấu trúc FTO/TiO<sub>2</sub>/NiO/C khi tắt/ bật nguồn UV LED, (b) và (c) Đường đặc trưng hoạt động của linh kiện khi thế áp ngoài bằng 0 V

Linh kiện nhạy quang vùng bước sóng UV (80nm c-TiO<sub>2</sub>)/(400nm m-TiO<sub>2</sub>)/NiO/C được khảo sát tính chất quang điện bằng nguồn chiếu sáng từ đèn UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). Hình 6 thể hiện các kết quả tốt nhất thu được khi khảo sát linh kiện. Hình 6a là đặc trưng I-V của linh kiện dưới điều kiện có và không có UV chiếu đến. Nó cho thấy sự chênh lệch lớn giữa mật độ dòng sáng và mật độ dòng tối lên đến khoảng từ 100 đến 10<sup>5</sup> lần. Dưới điều kiện chưa có UV chiếu đến, điện áp hở mạch  $U_{oc} \sim 0,09 \text{ V}$ , dòng ngắn mạch  $I_{sc} \sim 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ . Khi có UV chiếu đến,  $U_{oc}$  tăng lên đến 0,45 V và  $I_{sc}$  cũng tăng lên 0,01 A/cm<sup>2</sup>. Điều này cho thấy tiềm năng của linh kiện trong khả năng hoạt động tự cấp nguồn. Cũng từ những kết quả kể trên, hai thông số quan trọng của linh kiện là R (độ nhạy) và D (chỉ số phát hiện) có thể thu được từ việc tính toán. Độ nhạy R được tính bởi công thức  $R = I_{ph}/P_{light}$  [12], trong đó  $I_{ph}$  là mật độ dòng sáng đi qua linh kiện,  $P_{light}$  là cường độ ánh sáng chiếu đến bề mặt linh kiện. Ở đây, dưới điều kiện UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ,  $P_{light} = 0,4 \text{ mW/cm}^2$ ) chiếu đến, độ nhạy  $R = 17,5 \text{ AW}^{-1}$  tại điện áp ngoài 0 V và  $R = 250 \text{ AW}^{-1}$  tại điện áp 0,5 V. Chỉ số phát hiện D được tính bằng công thức  $D = R/\sqrt{2qI_{dark}}$  [12], trong đó q là điện tích của hạt tải. Từ đó, chỉ số phát hiện của linh kiện thu được là  $D = 10^{13}$  Jones. Hình 6 (b) và (c) cho thấy khả năng hoạt động ổn định của linh kiện theo thời gian dưới sự chiếu sáng của đèn UV với chu kỳ bật/ tắt trong 15 giây. Ở Hình 6b, chúng tôi phân tích một chu kỳ bật/tắt và thu được thời gian phản hồi và thời gian suy giảm lần lượt là  $\tau_r = 0,35 \text{ s}$  và  $\tau_f = 0,3 \text{ s}$ . Từ những kết quả đã thu được kết hợp với những kết quả đã tính toán, linh kiện nhạy quang UV FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/NiO/C có nhiều ưu điểm nổi bật như độ nhạy cao, chỉ số phát hiện cao, thời gian đáp phản hồi và thời gian suy giảm nhanh và đặc biệt là có khả năng hoạt động tự cấp nguồn mà không cần đặt điện áp ngoài.



**Hình 7.** (a) Mô hình các mức năng lượng trong chuyển tiếp p-n của NiO/TiO<sub>2</sub>. (b) Ảnh chụp linh kiện hoạt động thực tế

Cuối cùng, linh kiện được kiểm chứng hoạt động thực tế bằng cách mắc nối tiếp với một mô-tơ (1V- 30 mA) dưới điều kiện có đèn UV chiếu sáng. Hình 7a mô tả cơ chế hoạt động thực tế của linh kiện thông qua sơ đồ vùng năng lượng của hai vật liệu bán dẫn TiO<sub>2</sub> và NiO có bề rộng vùng cấm lần lượt là 3,2 eV và 3,7 eV. Trong khi đó, đèn led UV 365 nm được sử dụng sẽ phát ra năng lượng ~ 3,4 eV, nhỏ hơn bề rộng vùng cấm của NiO và lớn hơn bề rộng vùng cấm của TiO<sub>2</sub>. Vì vậy, năng lượng UV phát ra chủ yếu bị hấp thụ bởi vùng không gian điện tích và lớp bán dẫn TiO<sub>2</sub>. Các cặp điện tử - lỗ trống trong vùng này nhận được năng lượng UV sẽ bị phân tách, hình thành nên các hạt tải điện tự do và đóng góp vào dòng quang điện. Nhờ đó, mật độ dòng đi qua linh kiện lúc này lớn hơn rất nhiều so với mật độ dòng tối. Mật độ dòng quang điện chạy ra mạch ngoài cũng đủ lớn để cung cấp dòng điện cho mô-tơ hoạt động. Hình 7b là ảnh chụp khi linh kiện hoạt động thực tế mà chúng tôi đã thực hiện.

#### 4. Kết luận

Linh kiện nhạy quang UV (FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/NiO/C) đã được chế tạo thành công bằng phương pháp quay phủ dung dịch. Các thông số của linh kiện đều nổi bật như độ nhạy, chỉ số phát hiện, điện áp hở mạch, mật độ dòng ngắn mạch cao; thời gian phản hồi và thời gian suy giảm nhanh. Linh kiện đã được kiểm chứng thành công trong khả năng hoạt động thực tế. Những kết quả thu được cho thấy tiềm năng ứng dụng rất lớn của linh kiện này trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

#### Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí thuộc đề tài của Quỹ phát triển khoa học và công nghệ (Nafosted) mã số “103.02-2020.46”.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] H. Chen, K. Liu, L. Hu, A. A. Al-Ghamdi, and X. Fang, “New concept ultraviolet photodetectors,” *Mater. Today*, vol. 18, pp. 493-502, 2015.
- [2] M. Tanabe, “Evaluation of the nonlinearity of silicon photodiodes for ultraviolet light detection,” *Optics & Laser Technology*, vol. 138, 2021, Art. no. 106852.
- [3] R. S. Popović, K. Solt, U. Falk, and Z. Stoessel, “A silicon ultraviolet detector,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 22, no. 1-3, pp. 553-558, 1990.
- [4] Y. Zhu, K. Liu, Q. Ai, Q. Hou, X. Chen, Z. Zhang, X. Xie, B. Li, and D. Shen, “A high performance self-powered ultraviolet photodetector based on a p-GaN/n-ZnMgO heterojunction,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, pp. 2719-2724, 2020.
- [5] D. Jariwala, A. R. Davoyan, J. Wong, and H. A. Atwater, “Van der Waals materials for atomically-thin photovoltaics: promise and outlook,” *ACS Photonics*, vol. 4, pp. 2962-2970, 2017.
- [6] X. Yu, T. J. Marks, and A. Facchetti, “Metal oxides for optoelectronic applications,” *Nat. Mater.*, vol. 15, pp. 383-396, 2016.



- [7] M. Patel, D. Ban, A. Ray, and J. Kim, "Transparent all-oxide photovoltaics and broadband high-speed energy-efficient optoelectronics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 194, pp. 148-158, 2019.
- [8] J. Hiscock and A. Collins, "Comparison of diamond and silicon ultraviolet photodetectors," *Diamond and Related Materials*, vol. 8, no. 8-9, pp. 1753-1758, 1999.
- [9] S. Rühle, A. Y. Anderson, H. N. Barad, B. Kupfer, Y. Bouhadana, E. Rosh-Hodesh, and A. Zaban, "All-oxide photovoltaics," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, pp. 3755-3764, 2012.
- [10] H. Krysova, M. Zlamalova, H. Tarabkova, J. Jirkovsky, O. Frank, M. Kohout, and L. Kavan, "Rutile TiO<sub>2</sub> thin film electrodes with excellent blocking function and optical transparency," *Electrochim. Acta*, vol. 321, 2019, Art. no. 134685.
- [11] Y. Gao, J. Xu, S. Shi, H. Dong, Y. Cheng, C. Wei, X. Zhang, S. Yin, and L. Li, "TiO<sub>2</sub> nanorod arrays based self-powered UV photodetector: heterojunction with NiO nanoflakes and enhanced UV photoresponse," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, pp. 11269-11279, 2018.
- [12] T. Nguyen, M. Patel, S. Kim, R. Mir, J. Yi, V. Dao, J. Kim, "Transparent photovoltaic cells and self-powered photodetectors by TiO<sub>2</sub>/NiO heterojunction," *Power Sources*, no. 228865, pp. 481, 2021.
- [13] M. Okuya, N. Prokudina, K. Mushika, and S. Kaneko, "TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by the spray pyrolysis deposition (SPD) technique," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 6-7, pp. 903-906, 1999.
- [14] J. Desai, "Nickel oxide thin films by spray pyrolysis," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, pp. 12329-12334, 2016.
- [15] S. Ito, P. Chen, P. Comte, M. Nazeeruddin, P. Liska, P. Pechy, and M. Gratzel, "Fabrication of Screen-Printing Pastes From TiO<sub>2</sub> Powders for Dye-Sensitised Solar Cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 15, pp. 603-612, 2007.
- [16] T. Duong, P. Hoang, L. Nhan, L. Duong, M. Nam, and Q. Le, "Multistep spin-spray deposition of large-grain-size CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> with bilayer structure for conductive-carbon-based perovskite solar cells," *Current Applied Physics*, vol. 19, no. 11, pp. 1266-1270, November 2019.
- [17] T. Duong, T. Tran, and Q. Le, "CNC assisted spray deposition of large grain size CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> film for perovskite solar cells," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, pp. 11027-11033, 2019.
- [18] D. T. Tung, N. Q. Hoan, T. T. Dat, and L. V. Nang, "A study on fabricating NiO nanorods by hydrothermal method and their electrochemical properties," (In Vietnamese), *Journal of Science and Technology - University of economics - Technology for Industries*, vol. 18, pp. 15-19, 2019.
- [19] H. S. Kim and C. K. Kim, "All-solution-processed quantum-dot light emitting diodes with nickel oxide nanoparticles as a hole injection layer," *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, vol. 678, no. 1, pp. 33-42, 2019.
- [20] T. T. Duong, "Enhancement of solar cell efficiency using perovskite dyes deposited via a two-step process," *Royal Society of Chemistry*, no. 5, pp. 33515-33523, 2015.