

表面修饰 ZnO 纳米线紫外光响应的增强效应*

黄金华¹⁾ 张 琨²⁾ 潘 楠²⁾ 高志伟¹⁾ 王晓平^{1)†}

1) 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

2) 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

(2008 年 3 月 25 日收到, 2008 年 7 月 14 日收到修改稿)

制备了基于单根 ZnO 纳米线的紫外光探测原型器件, 并研究了聚苯乙烯硫酸钠表面修饰对器件紫外响应特性的影响. 研究发现, 在相同的紫外光照射条件下, 表面修饰后的器件对紫外光的探测灵敏度比修饰前提高了 3 个数量级. $I-V$ 特性研究表明, 修饰前后器件在光照时的电导没有明显变化, 但修饰后器件的暗电导却下降了 3 个数量级. 这说明通过表面修饰降低探测器的暗电导是提高紫外光探测器灵敏度的一条重要途径.

关键词: 紫外光探测器, 纳米结构, ZnO, 表面修饰

PACC: 7220J, 7865K, 7280E, 8116

1. 引 言

ZnO 作为一种重要的宽带隙半导体材料, 在光电器件方面有着广阔的应用前景. 一方面, 随着纳米结构制备技术的发展与完善, ZnO 纳米结构具有的高比表面积、尺寸效应、极性等都得到了充分的展现, 不断有诸如 ZnO 纳米光电子器件^[1,2]、传感器^[3]、场效应管^[4]、纳米压电器件^[5]等新型原理型器件的报道. 另一方面, 由于 ZnO 的室温带隙宽达 3.37 eV, 所以基于 ZnO 材料的紫外光探测器的设计与制备也是一项重要的研究内容. 虽然早期的紫外探测器件大都基于 ZnO 薄膜, 但近来人们开始尝试利用 ZnO 纳米结构来构筑高灵敏度的紫外探测器件. 例如 Kind 等^[6]首次将单根 ZnO 纳米线用于紫外响应的研究, 他们发现纳米线的电导随紫外光照射变化非常灵敏, 开关比高达 10^4-10^6 ; Lu 等^[7]在 ZnO:Ga 和玻璃双层衬底上生长出高密度的 ZnO 纳米线阵列, 并以此制备出紫外-可见响应比可达 1000 的紫外光探测器件.

ZnO 材料紫外光电响应的机理一般认为是源于其表面的氧吸附和解吸附作用. 无紫外光照射时, 吸附在 ZnO 表面的氧分子将俘获 ZnO 中的电子形成氧离子, 并在其表面形成载流子耗尽层, 从而导致

ZnO 电导的降低. 在紫外光激发下, ZnO 中产生电子-空穴对, 空穴迁移至表面与带负电的氧离子结合, 使氧解吸附, 从而减弱 ZnO 表面的载流子耗尽层, 增强材料的导电性. 在利用 ZnO 纳米结构构筑紫外探测器的研究中, 人们尝试用各种方法和途径来进一步提高紫外光探测器的响应灵敏度, 同时探索其相关的物理机理^[8,9]. 最近, Lao 等^[10]利用不同聚合物来修饰 ZnO 纳米带表面, 修饰后纳米带的紫外响应均得到有效提高. 特别是通过聚合物聚苯乙烯硫酸钠(PSS)的修饰, 可使纳米带对 280 nm 紫外光的探测灵敏度显著增强. 文献[10]认为这是由于 PSS 作为电子转移的“桥梁”, 促进了纳米带中光生电子-空穴对的分离. 按照这种观点, 在紫外光照下 PSS 修饰的纳米带的电导也会比未经修饰的显著增强.

本文中, 我们制备了单根 ZnO 纳米线的紫外光探测原型器件, 并研究对比了同一器件在表面修饰 PSS 前后的紫外光电响应. 实验发现, 在相同的紫外光照射条件下, 修饰前后器件的电导没有明显变化, 但修饰后器件的暗电导下降了 3 个数量级, 从而导致其对紫外光的探测灵敏度增加了 3 个数量级. 与文献[10]提出的机制不同, 我们的研究表明通过表面修饰降低探测器的暗电导也是提高紫外光探测器灵敏度的一条重要途径.

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2006CB922002)资助的课题.

† E-mail: xpwang@ustc.edu.cn

2. 实 验

2.1. 材料生长

本文中的 ZnO 纳米线是利用基于碳热还原反应的气相传输法制备^[11]. 制备过程简述如下: 将摩尔比为 1:1 的 ZnO(99.99%) 和石墨(99.99%) 的混合粉末作为蒸发源置于刚玉陶瓷管内的加热区中心处. 采用 Si 衬底, 其表面先用脉冲激光沉积方法制备约 20 nm 的 ZnO 薄膜, 然后将衬底放置在气流下方距离源 8 cm 的位置. 当源的温度升到 1000 °C 时, 通入流量均为 50 cm³/min 的 O₂ 和 Ar 的混合气体, 沉积 1 h 后自然冷却至室温即可得到所需的 ZnO 纳米线阵列.

2.2. 器件制备

单根纳米线紫外光探测器件的制备主要包括以下步骤: 首先将 ZnO 纳米阵列用刀片沿某一方向刮倒, 然后利用 PDMS 有机硅弹性体制备的软模版将倒卧的纳米线转移至 SiO₂(300 nm)/n 型 Si 衬底上^[12], 再借助电子束光刻和剥离技术在单根 ZnO 纳米线的两端制备 Ti(50 nm)/Au(200 nm) 导电电极, 然后再利用氧等离子体去除单根 ZnO 纳米线的表面污染. 器件的表面修饰是在其表面滴加浓度为 10⁻¹² g/mL 的 1 μL PSS 水溶液, 然后置于烘箱中 80 °C 低温烘干.

2.3. 测量表征

ZnO 纳米阵列及单根纳米线器件的形貌和结构通过扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线衍射(XRD) 等加以表征. 器件的光电响应应用 Keithley 4200 型的半导体表征系统进行测量, 紫外激发光源为双波长(254 和 365 nm)紫外灯. 实验中保持紫外光源的位置、光源与样品的距离等测试条件不变, 以保证器件在表面修饰前后的数据可以比较.

3. 结果及讨论

图 1(a) 为制备的纳米线阵列形貌的 SEM 观察结果, 从中可见纳米阵列均匀整齐, 纳米线的直径约为 300 nm, 长度达数十微米. 图 1(b) 为纳米线的

HRTEM 像, 内插图为相应的选区电子衍射(SAED) 结果, 表明 ZnO 纳米线为纤锌矿单晶结构并沿 0001 晶向生长. 图 2 是纳米线阵列的 XRD 测量结果. 从图 2 可以看出, 除去位于 69° 处 Si 衬底的 (400) 峰外, 只能观察到位于 34.4° 的 ZnO(0002) 峰, 说明 ZnO 纳米线具有很好的沿 *c* 轴生长特性. 这与 SEM 及 HRTEM 的观察结果一致.

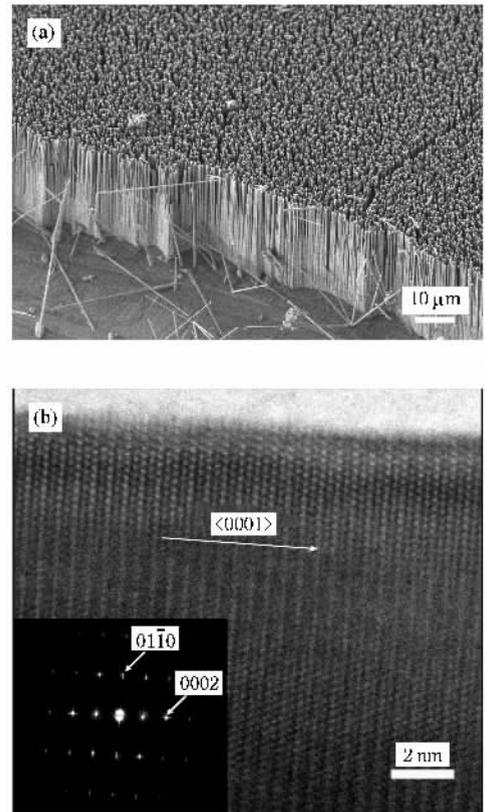


图 1 ZnO 纳米线阵列的形貌表征 (a) SEM 像 (b) HRTEM 像 (内插图为对应的 SAED 结果)

图 3(a) 和 (b) 分别为 PSS 修饰前后单根 ZnO 纳米线原型器件的 SEM 像, 电极的间距约为 4 μm. 从图 3 可以看出, 修饰前的纳米线表面光滑, 而修饰后的纳米线表面则较为粗糙.

图 4(a) 为未经修饰 PSS 的单根 ZnO 纳米线器件在无光照条件和 365 nm 紫外光照射下的 *I-V* 特性曲线. 由图 4(a) 可见, 两条 *I-V* 曲线都呈现出良好的线性特征, 说明 ZnO 纳米线和金属电极接触良好. 这是由于金属 Ti 与 ZnO 的功函数比较接近的缘故^[13]. 该器件的暗电导约为 1.3 μS, 紫外光照下电导增大到 3.4 μS, 与文献报道的结果基本一致^[14]. 图 4(b) 为 1 V 偏压下未经修饰的 ZnO 器件在 365 nm 紫外光照射下的电流-时间响应曲线, 纵坐标是器件有

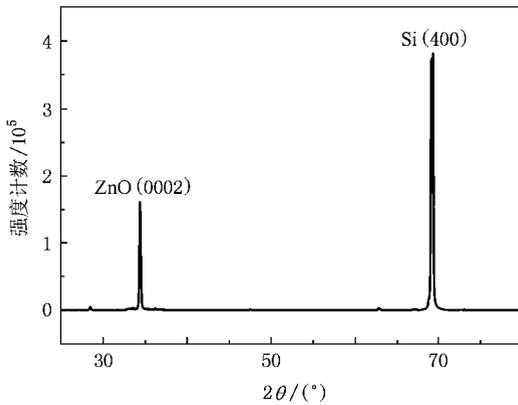


图 2 ZnO 纳米线阵列的 XRD 谱

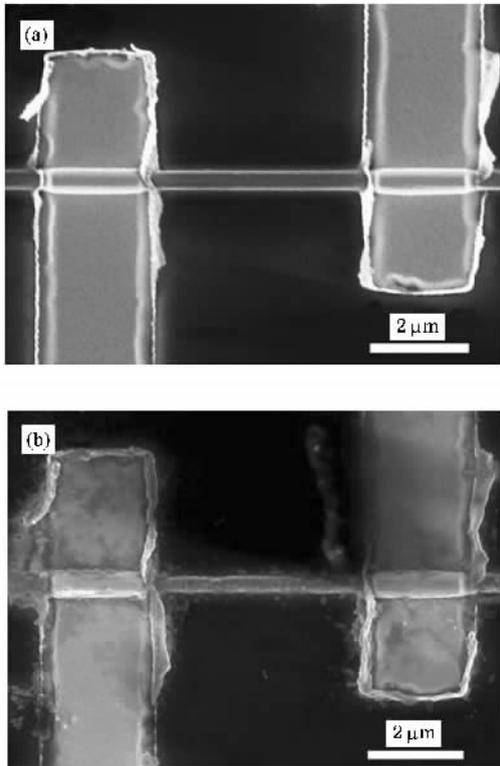
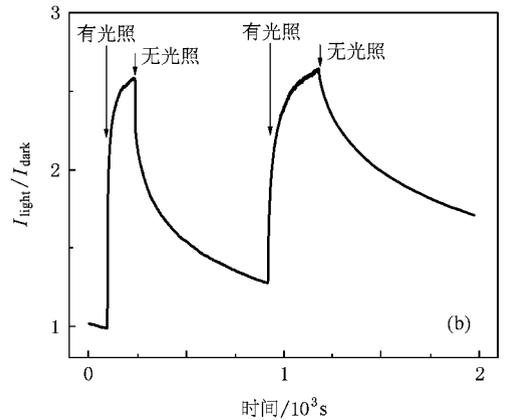
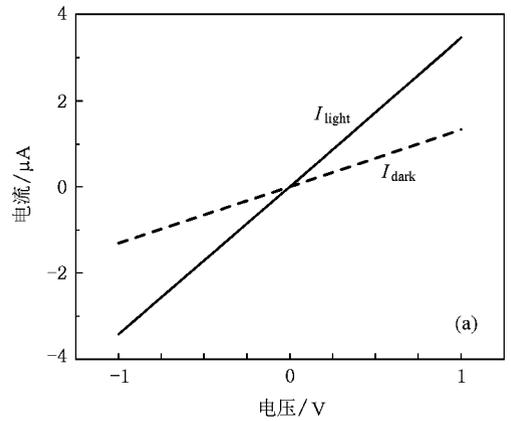


图 3 PSS 修饰前后 ZnO 纳米线原型器件的 SEM 像 (a) 修饰前 (b) 修饰后

光照时的电流 I_{light} 与无光照时的暗电流 I_{dark} 之比 $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ 。从图 4 可以看出,光照可使器件的电流增大到暗电流的 2.5 倍左右,这与文献[9]的报道一致。实验中还发现,当紫外光关闭后电流随之下降,并且器件电流随紫外光照的开闭可不断重复。这说明器件的电流变化的确源于对紫外光的响应。

对器件表面修饰 PSS 后再对其进行测量发现:在紫外光照射下, $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ 高达 4000,如图 5(a)所示,

图 4 未经修饰器件的性能表征 (a) 器件在无光照和有紫外光照射下的 $I-V$ 曲线 (b) V 偏压下器件电流的光响应特征

这比修饰前器件的紫外响应(约为 2.5)提高了 1600 倍左右。同样可以发现随着紫外光的开闭,光电流的开关循环特性可以不断地重复。此外,对比图 5(a)和图 4(b)可以看出,修饰后器件对紫外光的开关响应速度明显加快,特别是紫外光关闭后电流的下降时间(指电流从其最大值下降到最大值的 30% 所需要的时间^[14])从修饰前大于 300 s 减小到修饰后的 18 s 左右。

图 5(b)显示了 PSS 修饰后器件的 $I-V$ 特性。对比修饰前的 $I-V$ 曲线(图 4(a)),我们可以发现:一方面,修饰后的 I_{light} 略有降低(1 V 偏压下 I_{light} 从修饰前的 $3.4 \mu\text{A}$ 下降到修饰后的 $2.1 \mu\text{A}$),这可能是由于修饰的 PSS 聚合物分子层对紫外光的吸收,减弱了其对 ZnO 纳米线激发的有效强度。另一方面,修饰后器件的 I_{dark} 减小了近 4 个数量级(1 V 偏压下从修饰前的 $1.3 \mu\text{A}$ 下降到修饰后的 0.5 nA)。正是 I_{dark} 的显著降低,导致了修饰后器件紫外响应 $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ 的明显增强。

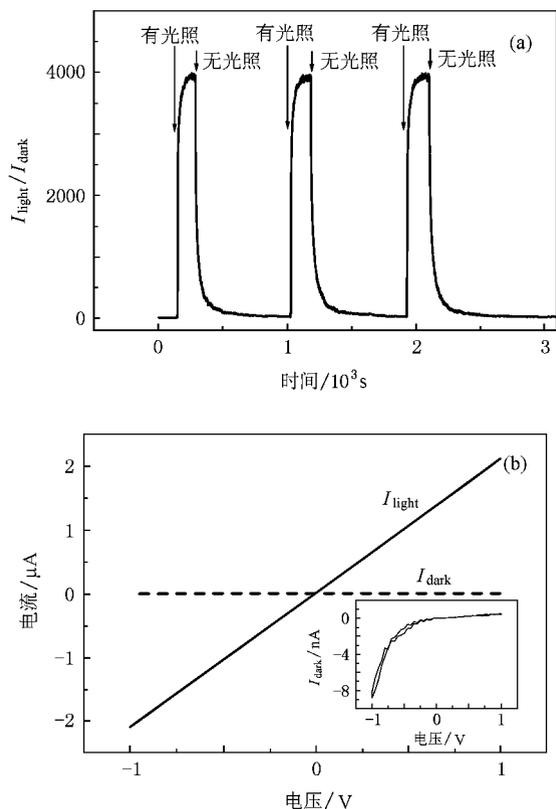


图 5 PSS 修饰后器件的性能表征 (a) 器件的紫外光电流响应特征 (b) 器件在无光照和有紫外光照下的 $I-V$ 特性曲线(内插图为无光照 $I-V$ 曲线的放大)

为了明确 PSS 修饰导致器件紫外响应增强的原因,我们还进行了一些对照实验.首先,以同样的方法在未经修饰的单根纳米线器件表面滴加溶剂(去离子水),发现处理前后器件的电学性能及紫外响应并无变化,因此可以排除溶剂对器件紫外响应增强的影响.其次,在无纳米线但同样间隔的金属空电极间修饰 PSS(操作条件与上述器件制备一样),测量表明修饰前后器件均无电流信号和紫外响应,说明单纯的 PSS 没有紫外响应.因此,我们认为 PSS 修饰导致 ZnO 器件紫外响应增强的原因是基于 PSS 和 ZnO 纳米线的共同作用.

在文献 [10] 的报道中,作者也将器件紫外响应的显著增加归结为 PSS 与 ZnO 纳米带的共同结果,并认为其中起主要作用的是 PSS 对 280 nm 波长的紫外吸收及电子转移的“桥梁”作用,导致表面修饰后纳米线 I_{light} 的增强.而我们在实验中发现,器件修饰前后在紫外光照下的电流并无显著差别,且修饰后的器件在不同波长(254 和 365 nm)的紫外响应也差别不大.因此,我们实验中器件的紫外响应增强不

能用文献 [10] 中提出的 I_{light} 增强机制进行解释.事实上,增强 I_{light} 或减弱 I_{dark} 都可以有效地提高紫外光探测器件的探测灵敏度.我们在实验中观察到的器件紫外响应的增强,正是源于聚合物修饰而导致的器件本底电流的降低或载流子浓度的减少^[15, 16].

PSS 修饰导致器件暗电流下降的可能原因如下:PSS 修饰 ZnO 纳米线表面后,PSS 中的阳离子将比氧分子更容易吸引和俘获纳米线中的载流子(电子),导致纳米线中载流子浓度的下降和表面载流子耗尽层的增加,从而导致器件暗电导剧烈下降.在紫外光照下,ZnO 中产生的光生载流子中的空穴很容易被 PSS 俘获的电子吸引,有效地减弱了 ZnO 中光生电子与空穴的复合,促使更多的电子参与导电,从而导致电导显著增强.这一效应同氧在无修饰的 ZnO 表面的吸附类似,但也有所差别.差别主要表现在两个方面.一是修饰在 ZnO 纳米线表面的 PSS 较为致密,附着更牢固,俘获电子的数量和能力较氧更强,因此紫外响应更加明显.二是随着紫外光源的关闭和开启,氧在 ZnO 表面相应的吸附和解吸附过程需要较长的时间,而 PSS 不会从 ZnO 表面脱附,因此 PSS 修饰器件的响应速度更为快捷,如图 4(b) 和图 5(a) 所示.

PSS 修饰 ZnO 纳米线表面导致的载流子浓度下降,还可能增加金属电极与 ZnO 纳米线之间接触势垒的宽度,这既能导致暗电流的下降,也会使器件的 $I-V$ 曲线呈现非欧姆接触的特征,如图 5(b) 内插图无光照时的 $I-V$ 曲线.在紫外光照下,电子浓度增大又可以使接触势垒变窄,电子可以隧穿势垒,使得光照下的 $I-V$ 曲线恢复欧姆特性^[17].

此外,为了降低器件的制造成本,我们还制作了以 ZnO 纳米线无规网络构成的紫外探测器件并对其表面进行 PSS 修饰处理.同样发现处理后器件的暗电流大幅度降低,紫外响应提高了 400 多倍,同时其紫外光关闭后电流的下降时间也比修饰前减小.

4. 结 论

我们制备了基于高质量单根 ZnO 纳米线的紫外光探测器,并研究了 PSS 表面修饰对该器件紫外响应特性的影响.实验发现,在相同的紫外光照射条件下表面 PSS 修饰可使器件对紫外光的探测灵敏度增加 3 个数量级,且响应速度也提高了 1 个多数量级.通过对表面修饰前后器件 $I-V$ 特性的测量,发现

器件灵敏度的提高主要源于表面修饰对器件暗电导的有效抑制,其根源是表面修饰的 PSS 对 ZnO 纳米线中载流子的高效俘获. 本文的研究结果表明,通过

表面修饰降低探测器的暗电导是提高紫外光探测器灵敏度的一种重要的、有效而实用的方法.

- [1] Nakayama Y ,Pauzauskie P J ,Radenovic A ,Onorato R M ,Saykally R J ,Liphardt J ,Yang P D 2007 *Nature* **447** 1098
- [2] Sun H ,Zhang Q F ,Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3479 (in Chinese) [孙 晖、张琦锋、吴锦雷 2007 *物理学报* **56** 3479]
- [3] Pearton S J ,Norton D P ,Ip K ,Heo Y W ,Steiner T 2005 *Prog. Mater. Sci.* **50** 293
- [4] Cha S N ,Jang J E ,Choi Y ,Amaratunga G A J ,Ho G W ,Welland M E ,Hasko I D G ,Kang D J ,Kim J M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 263102
- [5] Wang Z L 2007 *Adv. Mater.* **19** 889
- [6] Kind H ,Yan H ,Law M ,Messer B ,Law M ,Yang P D 2002 *Adv. Mater.* **14** 158
- [7] Lu C Y ,Chang S J ,Chang S P ,Lee C T ,Kuo C F ,Chang H M ,Chiou Y Z ,Hsu C L ,Chen I C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 153101
- [8] Li Q H ,Gao T ,Wang Y G ,Wang T H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 123117
- [9] Ahn S E ,Ji H J ,Kim K ,Kim G T ,Bae C H ,Park S M ,Kim Y K ,Ha J S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 153106
- [10] Lao C S ,Park M C ,Kuang Q ,Deng Y L ,Sood A K ,Polla D L ,Wang Z L 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 12096
- [11] Huang M H ,Wu Y Y ,Feick H ,Tran N ,Weber E ,Yang P D 2001 *Adv. Mater.* **13** 113
- [12] Sun Y G ,Rogers J A 2004 *Nano. Lett.* **4** 1953
- [13] Liao Z M ,Liu K J ,Zhang J M ,Xu J ,Yu D P 2007 *Phys. Lett. A* **367** 207
- [14] Li Q H ,Wan Q ,Liang Y X ,Wang T H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4556
- [15] Park W I ,Kim J S ,Yi G C ,Bae M H ,Lee H J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5052
- [16] Hong W K ,Kim B J ,Kim T W ,Jo G ,Song S ,Kwon S S ,Yoon A ,Stach E A ,Lee T 2008 *Colloids and Surfaces A* **313** 378
- [17] Kim K ,Kim H ,Kim G T ,Lee J S ,Min B ,Cho K ,Sung M Y ,Kim S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4376

Enhancing ultraviolet photoresponse of ZnO nanowire device by surface functionalization *

Huang Jin-Hua¹⁾ Zhang Kun²⁾ Pan Nan²⁾ Gao Zhi-Wei¹⁾ Wang Xiao-Ping^{1)†}

¹⁾ Department of Physics ,University of Science and Technology of China ,Hefei 230026 ,China)

²⁾ Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale ,University of Science and Technology of China ,Hefei 230026 ,China)

(Received 25 March 2008 ; revised manuscript received 14 July 2008)

Abstract

Single ZnO nanowire ultraviolet (UV) photodetector has been fabricated , and the enhancement of its UV photoresponse by polystyrene sulfate surface functionalization has been investigated. It is found that , under the same UV light irradiation , UV photoresponse of the detector with surface functionalization increases by three orders of magnitude as compared to that without surface coating. By comparing *I-V* characteristics of the detectors , we find that the dark conductance of the device can decrease by three orders of magnitude after surface coating while the light conductance shows little variation. The result demonstrates that one can readily enhance the UV photoresponse of the photodetector by surface functionalization.

Keywords : ultraviolet photodetector , nanostructure , ZnO , surface functionalization

PACC : 7220J , 7865K , 7280E , 8116

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB922002).

† E-mail : xpwang@ustc.edu.cn