

ZnS 修饰对 ZnO 纳米棒: P3HT 复合薄膜 I - V 性质的影响*

王丽师¹⁾²⁾ 徐建萍²⁾ 石少波³⁾ 张晓松²⁾ 任志瑞¹⁾²⁾ 葛林²⁾ 李岚^{2)†}

1) (天津理工大学电子信息工程学院, 天津 300384)

2) (天津理工大学材料物理研究所, 天津 300384)

3) (天津职业技术师范大学理学院, 天津 300222)

(2013 年 4 月 4 日收到; 2013 年 6 月 24 日收到修改稿)

本文通过化学浴沉积法获得了直径约为 50 nm, 长度约为 250 nm 的 ZnO 纳米棒阵列, 引入纳米 ZnS 对 ZnO 纳米棒进行表面修饰, 分别制备得到了具有 ITO (indium tin oxides)/ZnO/Poly-(3-hexylthiophene) (P3HT)/Au 和 ITO/ZnO@ZnS/P3HT/Au 结构的多层器件. 通过 I - V 曲线对比讨论了两种结构器件的开启电压, 串联电阻, 反向漏电流及整流比等参数, 认为包含 ZnS 修饰层器件的开启电压、串联电阻、反向漏电流明显降低, 整流比显著增强, 展现出更优异的电子传输性能. 光致发光光谱分析结果证实由于 ZnS 使 ZnO 纳米棒的表面缺陷产生的非辐射复合被明显抑制, 弱化了电场激发下的载流子陷获, 改善了器件的导电特性.

关键词: ZnO 纳米棒阵列, 表面修饰, 电流-电压特性

PACS: 61.46.Km, 73.20.At, 61.46.-w

DOI: 10.7498/aps.62.196103

1 引言

纳米 ZnO 近年来被广泛用于光电器件中^[1-4], 显示出良好的应用前景. 由于纳米 ZnO 具有大的比表面积, 其表面附近聚集大量的表面缺陷或者表面态对材料的光电性能具有双重作用, 利用这些缺陷可以实现发光器件的宽谱带发光^[5]以及充当电荷存储器件中的载流子俘获单元^[6]. 在太阳能电池器件中, 这些表面缺陷会对载流子形成陷获, 从而影响载流子的分离与传输. 研究表明在聚合物太阳能电池中, ZnO 纳米晶的一些表面缺陷作为电子陷阱, 降低了电池的开路电压^[7]. 为了提高 ZnO 基光电子器件性能, 对缺陷的调控显得尤为重要. 对纳米材料的缺陷调控方法通常有: 退火, 掺杂, 表面包覆(表面修饰)等. 其中表面修饰被认为是改变 ZnO 纳米器件物理性质最为有效的方法之一^[8,9]. Wang

等^[10]发现具有 ZnO/CuO 核壳结构纳米棒阵列在电子束激发下的紫外峰强度明显增大, 而缺陷发射强度则减弱. Panigrahi 等^[11]的研究显示当 ZnO 纳米棒表面包覆一层 SiO₂ 后, PL (photoluminescence) 紫外发光强度和光电导性能得到了提高. Law 等^[12]通过原子层沉积法在 ZnO 纳米棒阵列表面包覆一层 TiO₂, 钝化了 ZnO 表面的复合中心, 抑制了载流子的复合速率, 提高了太阳能电池的转换效率. 作为宽禁带半导体材料, ZnS 的导带值比 ZnO 的高 0.6 eV^[13], ZnO@ZnS 核壳结构可以形成典型的 II 型异质结^[14], 有利于电子的传输. Bera 等^[15]研究了 Au/ZnO/Au 器件及 Au/ZnO@ZnS/Au 器件的光学和光电导特性, 研究发现经 ZnS 修饰后的器件的紫外光灵敏度明显提高, 原因是 ZnS 修饰抑制了 ZnO 的表面缺陷对载流子的俘获, 为载流子的输运提供了一个台阶, 从而提高了器件的光电流.

在众多的 ZnO 纳米材料中, 基于 ZnO 纳米棒

* 国家自然科学基金(批准号: 60977035, 10904109, 60907021)和天津市自然科学基金(批准号: 11JCYBJC00300)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lilan@tjut.edu.cn

的 p-n 结在光电器件的应用引起了人们的广泛关注. 首先, 大的比表面积有助于光生电荷的界面分离, 这对于光伏或者光催化器件十分重要; 其次, 规整的阵列结构为电荷的定向传输提供了通道, 常作为光电器件中的电子传输层. 聚合物 P3HT 是一种宽能隙 p 型半导体材料 ($E_g = 2.2 \text{ eV}$)^[16], 根据分子量的不同其载流子迁移率可从 10^{-6} 变化到 $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[17]. P3HT 具有高可见区吸收系数^[18]、良好的环境稳定性^[19]及高的空穴迁移率^[20]等优点, 多用于光电器件中的空穴传输层. 本文通过简单的低温化学浴沉积法制备了 ZnO 纳米棒阵列. 考虑到 ZnO 纳米棒丰富的表面缺陷易造成表面态复合, 我们引入 ZnS 纳米粒子对 ZnO 纳米棒表面进行修饰. 采用钝化前后的 ZnO 与 P3HT 共同构筑了 p-n 结薄膜器件, 通过 PL 谱和 *I-V* 曲线探讨了表面修饰对 ZnO 缺陷的调控效果以及相应的整流特性和电流传输机理.

2 实验

本文采用化学浴沉积方法^[21]制备 ZnO 纳米棒, 具体步骤分为两步: 1) 籽晶层的获得: 将 0.5 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的溶胶旋涂在充分清洁的 ITO 基底上, 置于 400 °C 的马弗炉内 30 min. 2) 化学浴沉积生长 ZnO 纳米棒阵列: 将 0.001 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液和 0.1 mol/L 的 NaOH 的水溶液等体积混合, 将长有 ZnO 籽晶的 ITO 衬底浸入上述混合溶液中, 水浴 70 °C 反应 50 min, 最后将样品在 250 °C 的空气氛围下退火 40 min.

将获得的 ZnO 纳米棒阵列浸入到 10 mol/L 的硫代乙酰胺的水溶液中, 在 70 °C 的温度下反应 2 h, 以实现 ZnS 在 ZnO 纳米棒表面的修饰. 其化学反应方程式如下:



将 P3HT(机光化工科技有限公司, $M_w = 55-60 \text{ k}$) 以 30 mg/ml 浓度溶于邻二氯苯溶液中并充分混合 12 h, 以 800 r/min 的转速分别在 ZnO 及经 ZnS 修饰的 ZnO 纳米棒阵列表面旋涂 60 s, 放入通有氮气的管式炉中在 110 °C 退火 10 min, 以去除有机溶剂.

利用 KYKY SCB-2 离子溅射仪以放电电流为 10 mA 沉积溅射一层厚度约为 100 nm 的 Au 作为

电极, 得到结构分别为 ITO/ZnO/P3HT/Au (记为器件 A) 和 ITO/ZnO@ZnS/P3HT/Au (记为器件 B) 的器件.

ZnO 阵列由日本理学的 JSM-7001F 场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观测, 样品的 PL 光谱和吸收光谱分别由 Jobin Yvon FL-3 型光谱仪和日立的 UV-4500 型紫外吸收分光光度计获得. 样品的晶体结构由日本理学 Rigaku D/max 2500 v/pc X 射线衍射仪测得. 器件的电学特性是由 Keithley 2400 测得的, 其中电源负极接 ITO, 电源正极接 Au, 扫描电压从 -3 V 到 3 V.

3 结果与讨论

图 1 为 ZnO 纳米棒阵列和 ZnO@ZnS 纳米棒阵列的 X 射线衍射图. 从图中可以看出制得的 ZnO 纳米棒阵列为六角纤锌结构. 两个样品都有很强的 (002) 衍射峰, 表明获得的 ZnO 纳米棒阵列有很好的沿 *C* 轴生长取向性. 经修饰后的 ZnO 纳米棒阵列的 XRD 谱中在 $2\theta \approx 28.5^\circ$ 处有一个微弱的突起, 对应于立方结构的 ZnS 的 (111) 衍射峰 (JCPDS 65-0309)^[22], 由于 ZnS 包覆层是采用常压浸入法通过硫代乙酰胺与表面的 ZnO 反应获得, 其厚度较薄, 结晶性比较差, 因此对应的衍射峰比较弱.

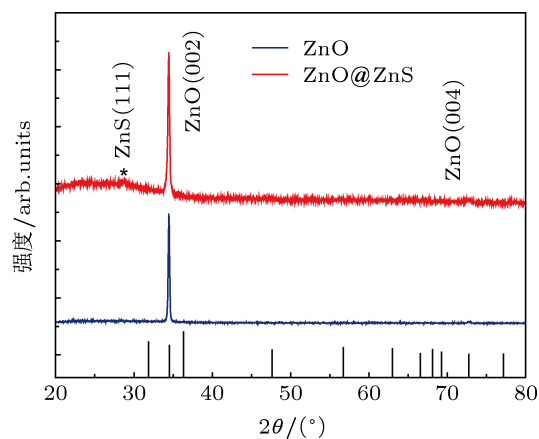


图 1 ZnO, ZnO@ZnS 纳米棒阵列的 XRD 图, 图中给出了 ZnO 的标准衍射图做参照

图 2 给出了 ZnO 纳米棒阵列和 ZnO@ZnS 纳米棒阵列及 ZnO@ZnS/P3HT 复合薄膜的扫描电镜图. 由未退火的 ZnO 纳米棒阵列的俯视图及剖面图 (见图 2(a) 和 (b)) 可知, ZnO 纳米棒表面接近正六边形, 平均直径为 50 nm, 长度为 250 nm. 图 2(c), (d) 分别为 ZnS 修饰后 ZnO 纳米棒阵列的俯视图及剖面图, 可以看出, 在 ZnO 纳米棒阵列表面形成

了粒度大小和分布不均匀的明显颗粒物,可能是 ZnO 纳米棒表面形成了 ZnS 纳米粒子. 图 2(e), (f) 为 ZnO@ZnS/P3HT 的俯视图及剖面图. 从图中可

以看出, P3HT 均匀地覆盖在 ZnO@ZnS 纳米棒阵列表面并填充了纳米棒的间隙, 其厚度为 100 nm 左右.

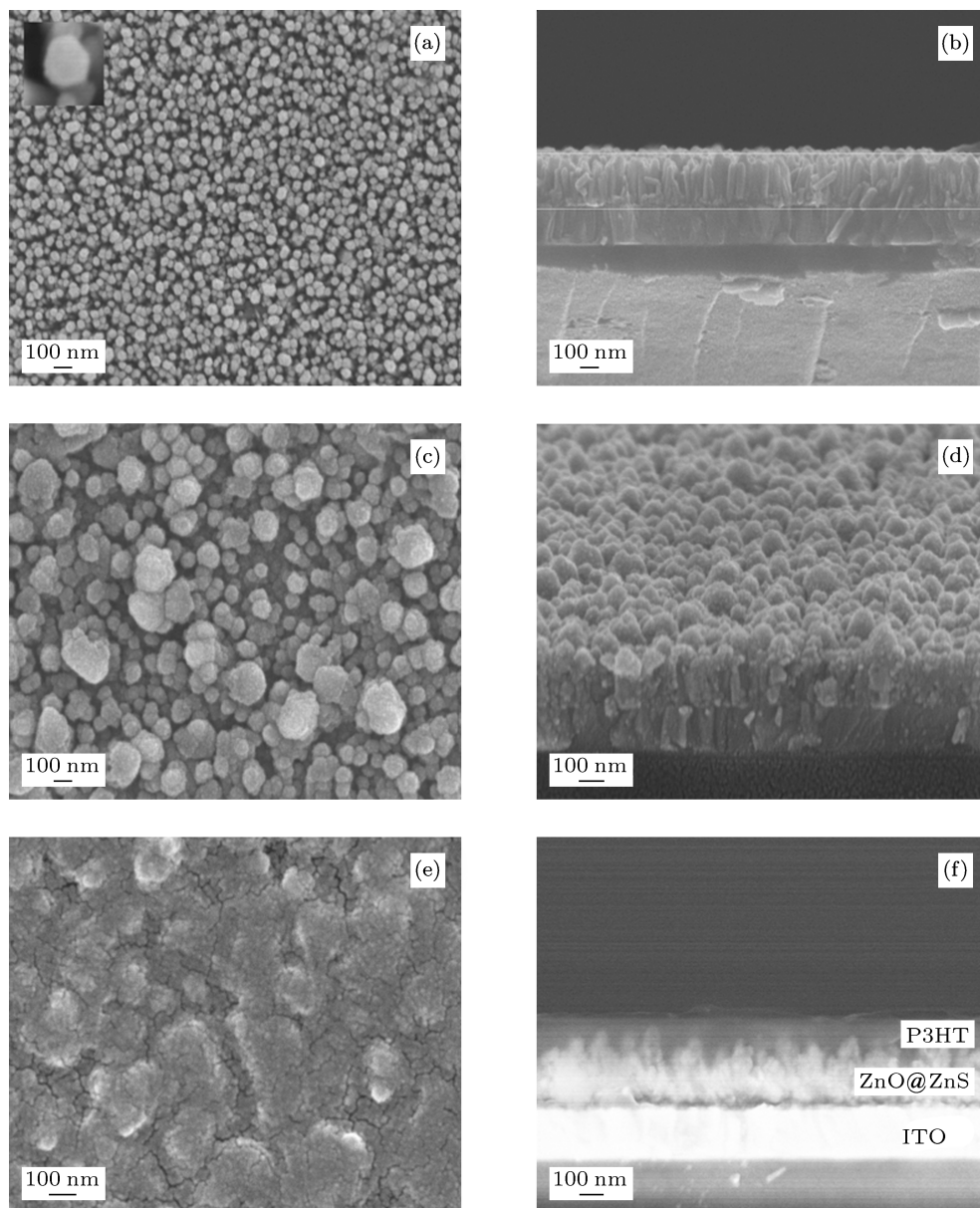


图 2 扫描电镜图 (a) ZnO 纳米棒阵列俯视图 (插图为单个的六角形的 ZnO 纳米棒); (b) ZnO 纳米棒阵列剖面; (c) ZnO@ZnS 纳米棒阵列俯视图; (d) ZnO@ZnS 纳米棒阵列剖面图; (e) ZnO@ZnS/P3HT 俯视图; (f) ZnO@ZnS/P3HT 剖面图

图 3 给出器件 A 和 B 在 -3 V 到 $+3\text{ V}$ 范围的 I - V 特性曲线. 当电压为 $\pm 3\text{ V}$ 下二者的整流比 IF/IR 分别为 1 和 6, 说明器件 B 较器件 A 具有更好的单向导电性. 经由 ZnS 表面处理后的 ZnO 纳米棒阵列所获得的器件 (器件 B) 在 -3 V 反偏电压下的漏电流为 0.26 mA , 明显小于器件 A. 器件的开启电压也有所下降, 从 1 V 减小到了 0.9 V , 说明经由 ZnS 表面处理后的 ZnO 纳米棒阵列所获得的器件

B 具有更低的功耗. 对于多层薄膜器件, 界面接触也会影响器件的工作电流. 图 3 的插图中同时给出了 ITO 与 ZnO, ITO 与 ZnS@ZnO 及 P3HT 与 Au 的 I - V 特性曲线. 可以看出 ITO 与 ZnO 或 ZnS@ZnO 都表现出良好的欧姆接触特性, P3HT 与 Au 也同样是欧姆接触, 因此可以认为器件的 I - V 特性曲线基本代表了 p-n 结的接触行为.

电场作用下通过异质结薄膜的电流可由下式

描述 [23]:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{V - IR_s}{nV_i} \right) - 1 \right], \quad (3)$$

这里 I_0 为反向饱和电流, V 为异质结的外加电压, R_s 代表薄膜的串联电阻, $V_i = kT/q$ 表示热电压 (k 是波尔兹曼常数), n 代表异质结的理想因子. 对图 3 中两个器件的 $I-V$ 曲线进行求导处理后得到图 4(a), (b). 每条曲线的斜率分别对应器件在不同电流范围下的串联电阻 (如图 4 中标示), 可以看出, 在高电流的区域内, 经 ZnS 修饰后的复合薄膜的平均串联电阻均明显下降. 借助图 4(a), (b) 的插图中分别给出的两种器件的能级结构图, 我们认为由于 ZnO 的导带值为 4.2 eV, 高于 P3HT 的 LUMO 能级 (3 eV) 1.2 eV, 在外加正向电场的情况下 (即 Au 接正极, ITO 接电源的负极时), 器件 A 中的电子和空穴均需要越过较高势垒, 限制了电子经由 ZnO 向 P3HT 的运动, 当增加 ZnS 后, 由于 ZnS 的导带 (3.6 eV), 介于 ZnO 的导带与 P3HT 的 LUMO 能级之间, 增加的 ZnS 层减小了电子的注入势垒, 为电子的输运提供了一个台阶.

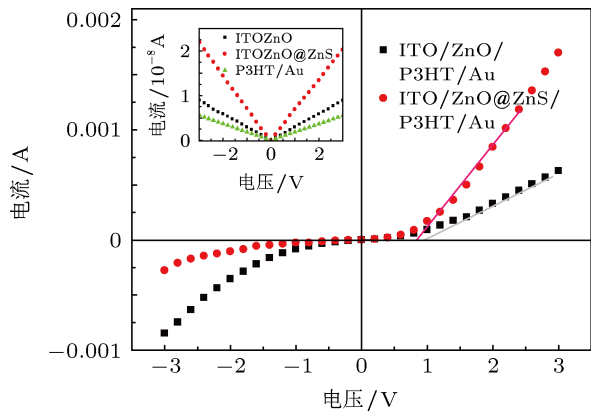


图 3 器件的 $I-V$ 特性曲线图 (插图中为 ITO 与 ZnO, ITO 与 ZnS@ZnO 及 P3HT 与 Au 的 $I-V$ 特性曲线, 纵坐标中的数据是进行了取绝对值处理后的数据)

在半导体薄膜器件中, 半导体材料的表面态和表面缺陷以及异质结界面的接触特性是制约其导电性质的重要因素. 由于纳米 ZnO 表面存在的大量悬空键, 将会对经过的载流子产生俘获并降低器件的导电性. ZnS 既可以减小 ZnO 和 P3HT 之间的势垒, 还可以对 ZnO 的缺陷给予修饰和钝化. 图 5 给出了退火前后 ZnO 纳米棒以及退火后沉积 ZnS 之后的 PL 光谱, 未经退火的 ZnO 纳米棒有一个位于 379 nm 的本征发射峰及位于 500—700 nm 的缺陷发射带. 一般认为缺陷发射带可能来源于氧空位等

结构缺陷 [24] 或者表面缺陷 [25]. 经退火后, 氧空位缺陷会明显修复 [26]. 因此峰位蓝移, 且强度明显下降, 同时 379 nm 附近近边带跃迁发射显著提高. 经 ZnS 修饰后 ZnO 纳米棒阵列的紫外峰进一步增大, 缺陷峰进一步减弱, 其原因是 ZnS 修饰层减小了表面态发生非辐射复合的可能性.

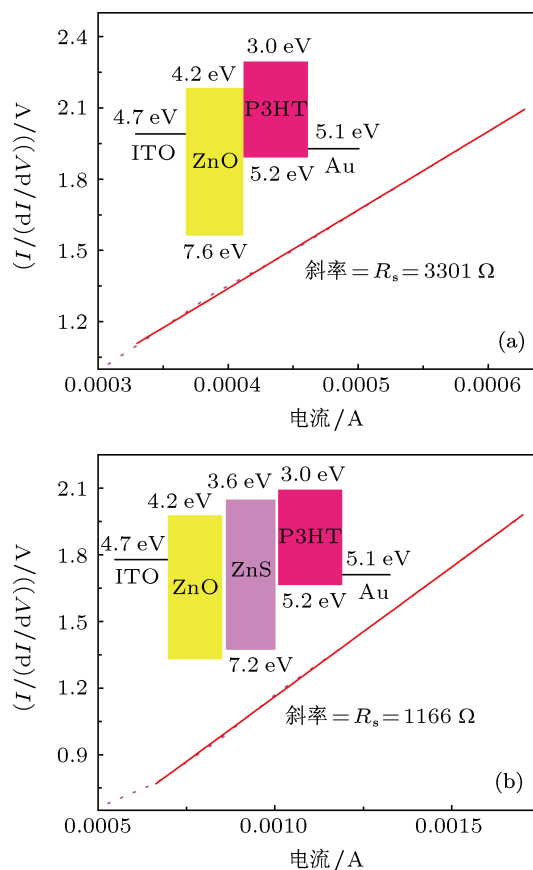


图 4 器件的 $I/(dI/dV)$ 对 I 的特性曲线 (a) ITO/ZnO/P3HT/Au; (b) ITO/ZnO@ZnS/P3HT/Au

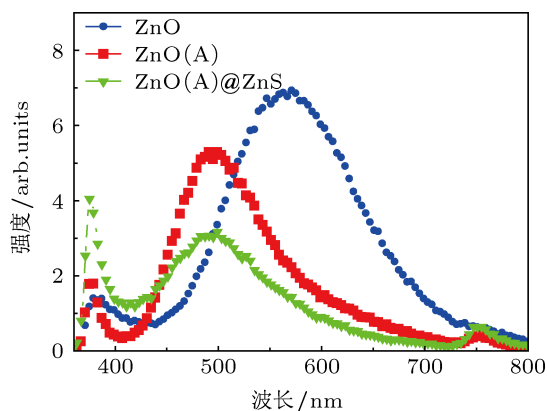


图 5 ZnO、退火后的 ZnO 及 ZnO@ZnS 纳米棒阵列的 PL 谱 (ZnO (A) 表示退火后的 ZnO)

图 6 对比了两个器件在正向偏压下的 $I-V$ 曲线经双对数处理后的结果. 对于器件 A, 低压区域

下电流与电压服从线性关系 $I \propto V^1$, 属于欧姆传导机理, 器件显示为高电阻 (如图 6(a)), 当电压高于 0.4 V 时, 电流与电压服从平方关系 $I \propto V^2$, 为空间电荷限制电流传导机理 [27,28]. ZnO 的导带与 P3HT 的 LUMO 能级之间的势垒高度为 1.2 eV, 使得经由

ZnO 注入到 P3HT 的电子积聚在 ZnO 与 P3HT 之间的界面并形成空间电荷区, 产生空间电荷限制电流. B 器件由于 ZnS 的引入, 使得器件整体电阻下降, 高阻值区域消失, 全部显示为空间电荷限制电流机理.

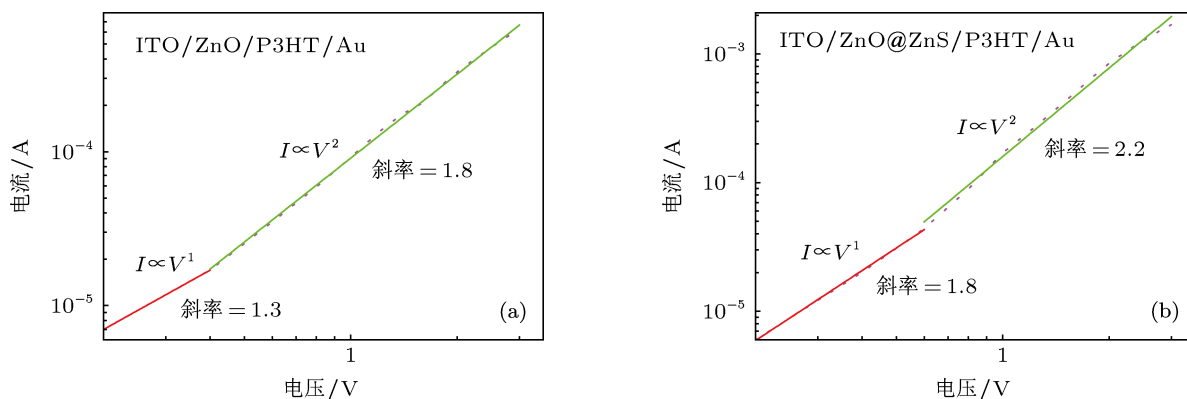


图 6 器件的 I - V 双对数坐标图 (a) ITO/ZnO/P3HT/Au; (b) ITO/ZnO@ZnS/P3HT/Au

4 结论

本文首先通过化学浴沉积的方法获得了直径约为 50 nm, 长度为 250 nm, 沿 c 轴定向生长的 ZnO 纳米棒阵列. 以简单的溶液浸入法实现了对 ZnO 纳米棒的表面修饰. PL 光谱显示 ZnS 增强了 ZnO 本征发射峰, 抑制了 ZnO 表面的缺陷复合发射. I - V

测试表明经过 ZnS 修饰后, 器件的整流特性得到了提高, 器件的开启电压明显减小, 薄膜的串联电阻明显下降, 反向漏电流显著减弱. 讨论认为 ZnS 的修饰作用使 ZnO 纳米棒的表面缺陷产生的非辐射复合被明显抑制, 弱化了电场激发下的载流子陷获; 减小了电子的注入势垒, 为电子的运输提供了一个台阶, 改善了器件的导电特性.

- [1] Nguyen X S, Tay C B, Fitzgerald E A, Chua S J 2012 *Small* **8** 1204
- [2] Huang J Z, Li S S, Feng X P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5839 (in Chinese) [黄金昭, 李世帅, 冯秀鹏 2010 物理学报 **59** 5839]
- [3] Bahadur L, Kushwaha S 2012 *Appl. Phys. A* **109** 655
- [4] Yan Y, Zhao S L, Xu Z, Gong W, Wang D W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 088803 (in Chinese) [闫悦, 赵谡玲, 徐征, 龚伟, 王大伟 2011 物理学报 **60** 088803]
- [5] Lee C Y, Wang J Y, Chou Y, Cheng C L, Chao C H, Shiu S C, Hung S C, Chao J J, Liu M Y, Su W F, Chen Y F, Lin C F 2009 *Nanotechnology* **20** 425202
- [6] Kathalingam A, Rhee J K 2012 *Electron. Mater.* **41** 2162
- [7] Bi D, Wu F, Yue W, Guo Y, Shen W, Peng R, Wu H, Wang X, Wang M. 2010 *Phys. Chem. C* **114** 13846
- [8] Shi L, Xu Y, Hark S, Liu Y, Wang S, Peng L, Wong K, Li Q 2007 *Nano Lett.* **7** 3559
- [9] He J H, Ke J J, Chang P H, Tsai K T, Yang P C, Chan I M 2012 *Nanoscale* **4** 3399
- [10] Wang R C, Lin H Y 2009 *Appl. Phys. A* **95** 813
- [11] Panigrahi S, Basak D 2011 *Chem. Phys. Lett.* **511** 91
- [12] Law M, Greene L E, Radenovic A, Kuykendall T, Liphardt J, Yang P 2006 *Phys. Chem. B* **110** 22652
- [13] Lu M Y, Song J, Lu M P, Lee C Y, Chen L J, Wang Z L 2009 *ACS Nano* **3** 357
- [14] Wang K, Chen J J, Zeng Z M, Tarr J, Zhou W L, Zhang Y, Yan Y F, Jiang C S, Pern J, Mascarenhas A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 123105
- [15] Bera A, Basak D 2010 *Appl. Mater. & Inter.* **2** 408
- [16] Liu Y R, Wang Z X, Yu J L, Xu H H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8566 (in Chinese) [刘玉荣, 王智欣, 虞佳乐, 徐海红 2009 物理学报 **58** 8566]
- [17] Pingel P, Zen A, Abellón R D, Grozema F C, Siebbeles L D A, Neher D 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 2286
- [18] Briseno A L, Holcombe T W, Boukai A I, Garnett E C, Shelton S W, Fréchet J J, Yang P D 2009 *Nano Lett.* **10** 334
- [19] McCullough R D, Ewbank P C 1998 *Handbook of conducting polymers* (New York: CRC Press LLC) p225
- [20] Yin L Q, Peng J B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3456 (in Chinese) [尹丽琴, 彭俊彪 2009 物理学报 **58** 3456]
- [21] Peterson R B, Field C L, Gregg B A 2004 *Langmuir* **20** 5114
- [22] Nam W H, Lim Y S, Seo W S, Cho H K, Lee J Y 2011 *Nano. Res.* **13** 5825
- [23] Schroder D K 2005 *Semiconductor material and device characterization* (Hoboken: A Wiley-Interscience Publication) 779
- [24] Lima S A M, Sigoli F A, Jafelicci M J, Davolos M R 2001 *Int. J. Inorg. Mater.* **3** 749
- [25] Djurišić A B, Choy W C H, Roy V A L, Leung Y H, Kwong C Y,

- Cheah K W, Gundu R T K, Chan W K, Lui H F, Surya C 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 856
[26] Tam K H, Cheung C K, Leung Y H, Djurišić A B, Ling C C, Beling C D, Fung S, Kwok W M, Chan W K, Phillips D L, Ding L, Ge W K 2006 *Phys. Chem. B* **110** 20865
[27] Reddy N K, Ahsanulhaq Q, Kim J H, Hahn Y B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 043127
[28] Matsushima T, Murata H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 203306

Influence of ZnS modification on the I - V performance of ZnO nanorods:P3HT composite films*

Wang Li-Shi¹⁾²⁾ Xu Jian-Ping²⁾ Shi Shao-Bo³⁾ Zhang Xiao-Song²⁾
Ren Zhi-Rui¹⁾²⁾ Ge Lin²⁾ Li Lan^{2)†}

1) (College of Electronic and Information Engineering, Tianjin University of technology, Tianjin 300384, China)

2) (Institute of Materials Physics, Tianjin University of technology, Tianjin 300384, China)

3) (College of Science, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China)

(Received 4 April 2013; revised manuscript received 24 June 2013)

Abstract

In this paper, the ZnO nanorod arrays (NRAs) with a diameter of 50nm and a length of 250 nm were synthesized by chemical bath deposition method. Two devices with structures of ITO (indium tin oxides)/ZnO/poly-(3-hexylthiophene) (P3HT)/Au and ITO/ZnO@ZnS/P3HT/Au were fabricated and their performances were tested and evaluated separately. The I - V curves were measured for discussion of the threshold voltage, series resistance, reverse leakage current, and rectification ratio. Results show that the device with modified ZnO shows a decline in the threshold voltage, series resistance and reverse leakage current, but has an enhanced rectification ratio. The effect of ZnS coating on the improvement of conductive properties of the device could be attributed to the suppression of the non-radiative recombination of surface defects as shown by means of photoluminescence spectrum.

Keywords: ZnO NRAs, surface modification, I - V performance

PACS: 61.46.Km, 73.20.At, 61.46.-w

DOI: 10.7498/aps.62.196103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60977035, 10904109, 60907021), and the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 11JCYBJC00300).

† Corresponding author. E-mail: lilan@tjut.edu.cn