

In, Al 共掺杂 ZnO 纳米串光电探测器的组装与研究*

袁泽 高红[†] 徐玲玲 陈婷婷 郎颖

(哈尔滨师范大学物理与电子工程学院物理系, 半导体纳米复合材料省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150025)

(2011 年 5 月 19 日收到; 2011 年 7 月 13 日收到修改稿)

用化学气相沉积法合成了高密度的 In, Al 共掺杂 ZnO 纳米串, 用合成出的纳米串组装成了光电探测器. 纳米串为六角纤锌矿结构, 平均长度大约为 5 μm . 研究了光电导的机制以及光电探测器的光电特性, 包括在暗环境及紫外照射下的伏安特性、光电响应率和光电响应时间. 结果表明, 器件存在内部增益机制, 光响应时间小于 0.5 s, 衰减时间约为 23 s, 可用于光电探测.

关键词: In, Al 共掺杂 ZnO, 纳米串, 光电探测器, 化学气相沉积法

PACS: 72.40.+w, 73.50.pz, 77.55.hf

1 引言

ZnO 在室温下具有较大的禁带宽 (3.37 eV) 和高的激子束缚能 (60 meV)^[1,2], 作为透明半导体压电材料被广泛用于太阳能电池、电极和传感器等领域^[3], 同时也是制造紫外发光二极管或激光二极管的优良材料^[4]. 随着 ZnO 纳米材料合成技术和器件工艺的改进, 已经有很多高性能的 ZnO 纳米光电探测器的相关报道^[5].

由于本征 ZnO 的载流子浓度较低, 导电性能较差, 不能很好满足实际需求, 常通过掺杂特定的杂质来控制载流子的浓度和导电类型^[6]. 例如, 在 ZnO 中掺杂 Al, Ga, In, Sn, Ge, 掺杂后 ZnO 的态密度均向低能方向移动, 掺杂后 Fermi 能级进入导带, 导带底有大量的电子存在, 可以提高导电率^[7-11]. 我们通过选择 In 和 Al 共掺来增加载流子浓度和调整能带带隙, 以便组装成不同截止波长的紫外探测器^[12]. 另外, 对一维纳米材料进行掺杂可以影响晶体各晶面的表面能, 从而改变一维纳米材料的优先生长方向, 形成不同形貌的一维纳米材料, 例如纳米树叶、纳米锥、纳米塔、纳米管等^[13-15]. 对一维 ZnO 纳米材料的相关研究主要集中在 In 掺杂对一维 ZnO 纳米材料的生长、光

学性质、电学性质的影响上, 而由于 Al 的施主能级比 In 的施主能级浅^[16], In, Al 共掺杂 ZnO 的表面态密度要高于 Al 掺杂的 ZnO, In, Al 共掺杂一维 ZnO 纳米材料更适合做光电探测器. 目前 In, Al 共掺杂的光电器件尚未见报道. 本文采用化学气相沉积法合成 In, Al 共掺杂 ZnO 纳米材料, 并首次研究 In, Al 共掺杂 ZnO 纳米串光电探测器的光电导机制和一系列的光电特性.

2 实验过程

In, Al 共掺杂 ZnO 纳米串通过化学气相沉积法合成. 我们采用带有 SiO₂ 薄膜的 Si 片作为衬底, 用旋涂的方法在衬底上旋涂浓度为 0.1 mol/L 的 Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 溶液 30 s, 其转速为 3000 r/min. 然后将旋涂过的衬底在空气中 300 °C 退火 5 min. 这个过程重复 5 次后, 将 Si 片衬底在空气中 500 °C 退火 1 h, 得到用于气相沉积制备纳米串的衬底. 把质量分别为 0.5 g, 0.1 g 和 0.05 g 的 ZnO, 单质 Al 和 InN 的混合粉末放置刚玉舟的一端. 刚玉舟水平放入高温管式炉内, 并使粉末置于高温区. 温度由室温上升到 1000 °C, 保持 3 min. 继续升温至 1300 °C, 并保

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074060, 51101069) 和哈尔滨师范大学博士启动基金资助的课题.

[†] E-mail: gaohong65cn@yahoo.com.cn

持 30 min, 整个过程中炉内压强维持在 500 Pa. 以纯度为 99.99% 的氮气作为载气, 流量为 100 sccm ($1 \text{ sccm} = 1 \text{ mL/min}$). 最后使高温炉自然降到室温获得样品. 样品的形貌及结构特征通过扫描电镜 (FE-SEM, S-4800, Hitachi), X 射线能谱探测器 (EDX), 和 X 射线衍射仪 (XRD, RU-300 Rigaku Cu $K\alpha$) 进行表征.

采用掩模法镀电极组装光电探测器, 图 1 为组装光电探测器的示意图. 以 Au 作电极并形成 Schottky 接触. 其中镀在样品上的叉指电极的距离为 200 μm , 叉指的长度为 4 mm, 宽为 300 μm . 研究器件的光电特性、电学数据由半导体测试仪 (Agilent, B1500A) 测出, 用波长为 325 nm 的氢镉激光器作为激发光源.

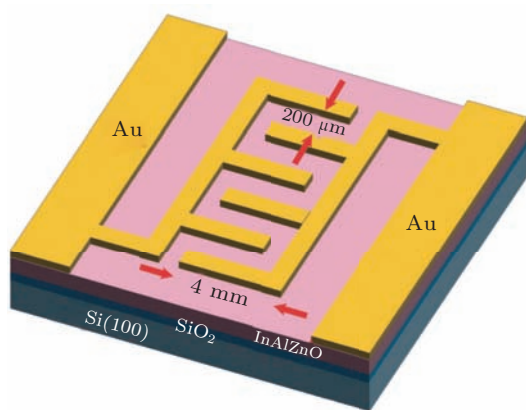


图 1 In, Al 共掺杂 ZnO 纳米串光电探测器组装原理

3 结果与讨论

图 2 是合成样品的扫描电镜图片, 从图中可以很清晰地看到在衬底表面生长的高密度串状结构, 平均长度约为 5 μm . 图 2 的插图展示的是放大的扫描电镜图像, 可以更清晰地看到样品的串状结构由一些小的纳米片贴在一起构成. 每个纳米片之间没有空隙, 贴得很紧密, 形成纳米串结构的每一个小纳米片的尺寸并不均一.

图 3 是合成样品的 XRD 衍射图像. 非常明显地看出, 只有一套典型的 ZnO 六角纤锌矿结构的衍射峰 (PCPDF 05—0664), 并没有 Al_2O_3 或 In_2O_3 的衍射峰, 这说明合成出的 In, Al 共掺杂的 ZnO 是六角纤锌矿结构. 图 3 插图是纳米串的 EDX 能谱图像. 从 EDX 能谱上分析, 合成的这些纳米串是由 Zn, O, Al 和 In 元素组成, 并且它们的原子百分比含量分别为 38.38%, 57.57%, 1.44% 和 2.61%.

对 EDX 和 XRD 谱图的分析, 表明 In 和 Al 已经成功地掺杂进 ZnO 晶格.

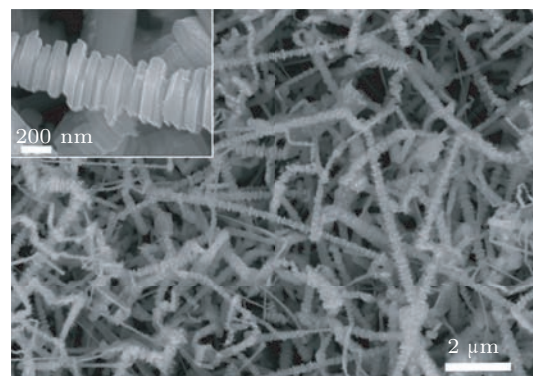


图 2 In, Al 共掺杂 ZnO 纳米串的扫描电镜图像 插图为放大纳米串的局部结构

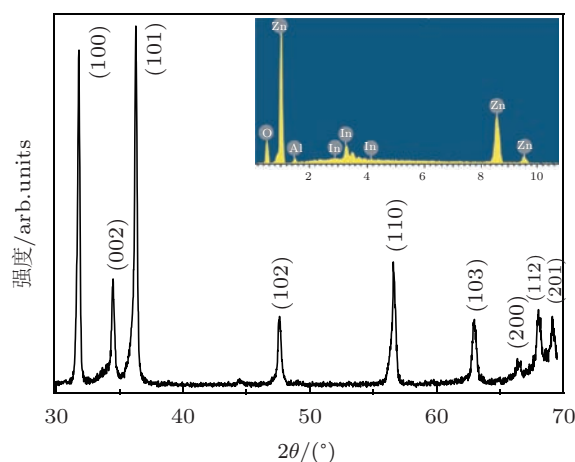


图 3 In, Al 共掺杂 ZnO 纳米串 XRD 图像 插图为 In, Al 共掺杂 ZnO 纳米串 EDX 图像

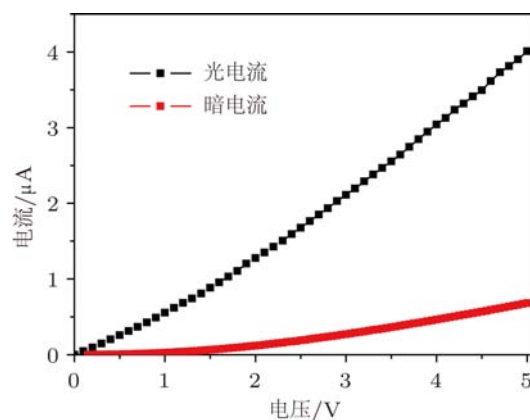


图 4 光电探测器分别在暗环境和紫外激发条件下的伏安特性曲线

图 4 是组装的光电探测器在暗环境和紫外光照射条件下测得的伏安特性曲线. 从图中可以看出随着电压的升高, 暗电流和光电流并不是成线性增加, 这表明组成器件的半导体材料与电极之间

形成了 Schottky 接触. 当电压为 5 V 时, 发现器件的暗电流只有 484 nA, 而在光照条件下电流增加到 4.01 μ A, 增加近一个数量级, 表明组装的器件可以用于光电探测.

众所周知, 纳米材料的比表面积、表面态的俘获能力、光载流子的寿命和载流子的输运都影响着器件的光电导性能^[17]. 图 5(a) 为纳米串光电探测器的光电导原理图. 在暗环境下, 如图 5(b) 所示, N 型氧化物半导体 (纳米串) 的自由电子被氧分子所捕获并吸附在纳米串的表面形成低导电性的耗尽层 [$O_2(g) + e^- \rightarrow O_2^-(ad)$], 也叫氧气的吸附过程. 在光照的条件下, 如图 5(c) 所示, 当光子能量大于禁带宽度时, 在纳米串的内部产生电子空穴对 [$h\nu \rightarrow e^- + h^+$]. 空穴沿着能带弯曲的斜坡迁移到纳米串的表面与被氧分子吸附的电子附合, 从而释放出 O_2 , 也就是通常所说的氧气解吸附过程. 留下的不成对的电子一部分参与导电, 另一部分与产生的空穴再重组. 与此同时氧气分子在表面也被重吸附^[18]. 简而言之, 由于纳米串表面存在高密度的空穴俘获态, 当光子能量大于半导体禁带宽度时, 电子空穴对产生, 而产生的空穴在表面很容易被俘获, 留下不成对的电子从而提高了导电性. 纳米串表面存在的这种高密度的俘获态是由于组成材料离子之间的悬空键导致的. 再者, 由于纳米串的结构特殊, 在纳米串的内部可能存在一系列的界面, 对载流子的输运有一定的影响, 从而影响了器件的光电性能.

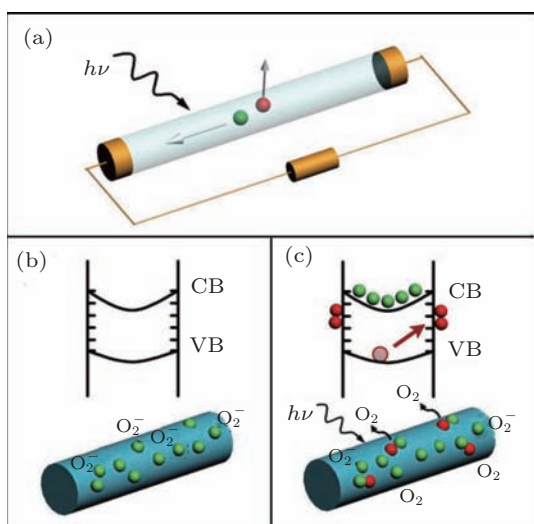


图 5 (a) 纳米串光电探测器的光电导原理图, 当光能大于禁带能 E_g 时, 电子空穴对产生导致导电性增强; (b) 纳米串在黑暗环境下的能带原理图和表面的俘获态; (c) 紫外激发使空穴迁移到纳米串表面并被捕获, 留下不成对的电子进行导电

为了进一步研究所制备器件的光电性能, 我们对器件的响应率随紫外照射的光功率及器件电压的变化进行了测试, 见图 6. 其中响应率为每单位光功率产生的光电流, 在较低光功率下, 光电流呈线性增加, 随着光功率的增加, 依旧呈线性增加. 这说明光产生有效载流子的效率与吸收的光子通量成比例. In, Al 共掺杂 ZnO 器件的响应率符合关系式 $I_{pc} \propto P^k$ ^[19]. 其中 I_{pc} 为光电流, P 为光功率, k 为拟合常数, 经拟合 $k = 0.12$. 为了研究纳米串存在内部增益机制的可能, 对响应率随电压的变化进行了测量. 由插图可以看出, 光响应的曲线随着电压的升高有饱和的趋势, 所以推断出响应率并不依赖电压, 这种趋势表明纳米串存在着内部增益机制, 例如空穴俘获态^[20].

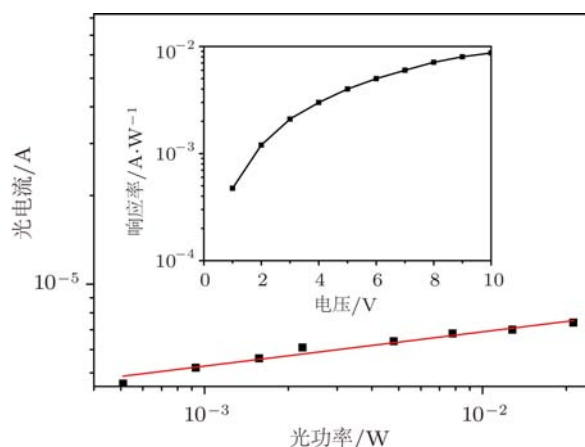


图 6 In, Al 共掺杂 ZnO 纳米串的光电流与激光输出功率的关系图 插图是随着电压的升高响应率的变化曲线

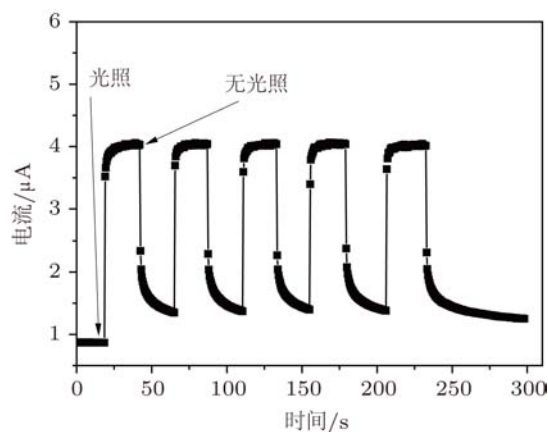


图 7 In, Al 共掺杂 ZnO 纳米串光电探测器的光响应时间

对于光电探测器, 另一个重要的参数为响应时间. 图 7 表示的是 In, Al 共掺杂 ZnO 光电探测器的光响应电流与时间的关系. 从图中可以看到, 在电

压为 5 V 时暗电流不足 700 nA. 光照条件下电流迅速增大到 4.05 μ A. 我们定义电流响应时间 T_r 为电流上升 63%, 即: $(I_{\max} - I_{\text{dark}})(1 - e^{-1})$ 所需要的时间. 定义电流的衰退时间 T_d 为撤去光源后光电流下降 37%, 即: $(I_{\max} - I_{\text{dark}})e^{-1}$ 所需要的时间. 得出光电流的响应时间小于 0.5 s, 衰退时间大约为 23 s; 光电流衰退到初始状态大约需要 5 min. 光电流缓慢的衰退响应归因于在 In, Al 共掺杂纳米串的表面, 氧分子缓慢的吸附速度和占据 ZnO 中氧

空位的水分子相对较慢的扩散 [21].

4 结 论

用化学气相沉积法在 Si 衬底上生长了高密度的 In, Al 铝共掺杂 ZnO 纳米串, 并组装成光电探测器. 研究了纳米串表面俘获态和载流子的输运对探测器的光电性能的影响. 结果表明探测器存在内部增益机制, 光响应时间小于 0.5 s.

-
- [1] Look D C 2001 *Mater. Sci. Eng. B* **80** 383
 - [2] Ohtomo A, Kawasaki M, Sakurai Y, Yoshida Y, Koinuma H, Yu P, Tang Z K, Wong G K L, Segawa Y 1998 *Mater. Sci. Eng. B* **54** 24
 - [3] Bae S Y, Na C W, Kang J H, Park J 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 2526
 - [4] Nomura K, Ohta H, Takagi A, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2004 *Nature* **432** 488
 - [5] Liu K, Sakurai M, Aono M 2010 *Sensors* **10** 8604
 - [6] Wang J W, Bian J M, Sun J C, Liang H W, Zhao J Z, Du G T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5212 (in Chinese) [王经纬, 边继明, 孙景昌, 梁红伟, 赵润泽, 杜国同 2008 物理学报 **57** 5212]
 - [7] Wang R, King L H, Sleight A W 1996 *J. Mater. Res.* **11** 1659
 - [8] Chen M, Pei Z L, Wang X, Sun C, Wen L S 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 963
 - [9] Lee J H, Park B O 2003 *Thin Solid Films* **426** 94
 - [10] Zhou H M, Yi D Q, Yu Z M, Xiao L R, Li J 2007 *Thin Solid Films* **515** 6909
 - [11] Guo M T, Li L, Zhang X F 2007 *Laser Journal* **5** 32 [郭茂田, 李丽, 张晓芳 2007 激光杂志 **5** 32]
 - [12] Gruber Th, Kirchner C, Kling R, Reuss F, Waag A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5359
 - [13] Zhang C Z, Gao H, Hu J M, Li H R, Hu G Z 2009 *Natur. Sci. J. Harbin Nor. Univ.* **5** 81 (in Chinese) [张春志, 高红, 胡建民, 李浩茹, 胡广洲 2009 哈尔滨师范大学自然科学学报 **5** 81]
 - [14] Wu X, Cai W, Qu F Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 11 (in Chinese) [武祥, 蔡伟, 曲凤玉 2009 物理学报 **58** 11]
 - [15] Wei A, Sun X W, Xu C X, Dong Z L, Yu M B, Huang W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 213102
 - [16] Lin S S, He H P, Ye Z Z, Zhao B H, Huang J Y 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 114307
 - [17] Jie J S, Zhang W J, Jiang Y, Meng X M, Li Y Q, Lee S T 2006 *Nano Lett.* **6** 1887
 - [18] Soci C, Zhang A, Xiang B, Dayeh S A, Aplin D P R, Park J, Bao X Y, Lo Y H, Wang D 2007 *Nano Lett.* **7** 1003
 - [19] Jin Y Z, Wang J P, Sun B Q, Blakesley J C, Greenham N C 2008 *Nano Lett.* **8** 1649
 - [20] Walker D, Monroy E, Kung P, Wu J, Hamilton M, Sanchez F J, Diaz J, Razeghi M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 762
 - [21] Ahn S E, Lee J S, Kim H, Kim S, Kang B H, Kim K H, Kim G T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5022

Fabrication of In-Al codoped ZnO nanobunches photodetectors*

Yuan Ze Gao Hong[†] Xu Ling-Ling Chen Ting-Ting Lang Ying

(Department of Physics, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Key Laboratory of Semiconductor Nano Composite Materials, Ministry of Education, Harbin 150025, China)

(Received 19 May 2011; revised manuscript received 13 July 2011)

Abstract

High-density In-Al codoped ZnO (In, Al, ZnO) nanobunches are synthesized by using chemical vapor deposition method, which can be used to fabricate In, Al, ZnO nanobunches photodetectors. The ZnO nanobunches each have a hexagonal wurtzite structure. It is found that the average length of the nanobunches is $\sim 5 \mu\text{m}$. The photoconduction mechanism and a series of photoelectric characteristics are studied including I - V characteristic measured in dark and UV illumination, responsivity and response time. The results indicate the presence of an internal gain mechanism. The response time is less than 0.5 s and decay time is about 23 s, so the fabricated device can indeed be used for light detection.

Keywords: In-Al codoped ZnO, nanobunches, photodetector, chemical vapor deposition

PACS: 72.40.+w, 73.50.pz, 77.55.hf

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074060, 51101069) and the Dr. Start Fund of Harbin Normal University.

[†] E-mail: gaohong65cn@yahoo.com.cn