

一维纳米氧化锌自驱动紫外探测器的构建与性能研究

齐俊杰 徐旻轩 胡小峰 张跃

Fabrication and properties of self-powered ultraviolet detectors based on one-dimensional ZnO nano-materials

Qi Jun-Jie Xu Min-Xuan Hu Xiao-Feng Zhang Yue

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 172901 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.172901

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.172901>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多晶碲化锌薄膜载能子超快动力学实验研究

[Experimental study of ultrafast carrier dynamics in polycrystalline ZnTe nanofilm](#)

物理学报.2015, 64(8): 087802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087802>

B 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的实验及理论研究

[Experimental and theoretical investigation of transparent and conductive B doped ZnO film](#)

物理学报.2013, 62(24): 247802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247802>

室温制备低电阻率高透过率 H W 共掺杂 ZnO 薄膜

[Room temperature deposition of highly conductive and transparent H and W co-doped ZnO film](#)

物理学报.2013, 62(1): 017803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017803>

厚针孔射线成像品质因数的研究

[Analysis of figure of merit for thick pinhole imaging](#)

物理学报.2012, 61(10): 102902 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.102902>

HT-7 上射频波加热时中子辐射行为的研究

[Study of neutron radiation behavior for RF heating on HT-7](#)

物理学报.2011, 60(1): 012901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.012901>

一维纳米氧化锌自驱动紫外探测器的构建与性能研究*

齐俊杰[†] 徐旻轩 胡小峰 张跃[‡]

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2015年2月3日收到; 2015年4月7日收到修改稿)

本文通过化学气相沉积法制备了 ZnO 纳米材料, 利用扫描电镜、光致发光谱、X 衍射光谱及拉曼光谱等方法对制备的材料进行了表征. 基于制备的单根 ZnO 线分别构建了三种不同结构的紫外探测器件: Ag-ZnO-Ag 肖特基型、PEDOT:PSS/n-ZnO 结型和 p-Si/n-ZnO 结型紫外探测器, 并对器件的性能进行了研究. 结果表明: 三种不同结构的器件都表现出良好的整流特性, 对紫外线均有明显的光响应; 在零偏压下, 都有明显的自驱动特性. 三种器件中, p-Si/n-ZnO 型紫外探测器性能最为优异: 在零偏压下, 暗电流约在 1.2×10^{-3} nA, 光电流在 5.4 nA 左右, 光暗电流比为 4.5×10^3 , 上升和下降时间分别为 0.7 s 和 1 s. 通过三类器件性能比较, 表明无机 p-Si 更适合与 ZnO 构建 pn 结型自驱动紫外探测器.

关键词: ZnO, 肖特基, pn 结, 紫外探测器

PACS: 29.40.-n, 78.55.ET, 81.07.Gf

DOI: 10.7498/aps.64.172901

1 引言

ZnO 作为一种宽禁带直接带隙半导体材料, 其制备简单, 形貌丰富^[1,2], 性能多样, 同时具有较高的热稳定性和较大的比表面积, 在紫外发光二极管^[3]、激光二极管^[4]、探测器等^[5]方面具有重要的应用前景. 有关一维 ZnO 纳米材料的制备^[6-8]、性能表征^[9,10]及器件应用^[11,12]方面, 近年来也取得了较大的进展.

在紫外线照射下, ZnO 纳米线的紫外线电导增益^[13]可以达到 10^8 , 这使得 ZnO 纳米线在紫外探测器制作方面具有突出的优点. 但目前文献中报道的 ZnO 紫外探测器存在响应时间较长、对紫外线灵敏度不高以及无法实现零偏压下自驱动等不足. Jha 等^[14]所做的 ZnO 异质结晶体管的响应时间在 50 s 以上; Lin 等^[15]制作了 ZnO 单边肖特基型紫外

探测器, 在 365 nm 光照下的光暗电流比仅为 1.9, 且响应时间均在 8 s 以上; Song 等^[16]构建的 ZnO 纳米线 MSM 器件的响应时间在 4 s 以上, 且探测时需要外加 20 V 的偏压; 近年来, 本研究室在自驱动紫外探测方面进行了较为深入的研究. Yang 等^[17]人构建的 Sb 掺杂单根 ZnO 纳米线自驱动紫外探测器在零偏压下光响应时间低于 0.1 s, 但光暗电流比仅为 23; Bai 等^[18]研究了基于 ZnO 阵列的自驱动紫外探测器, 测得在零偏压下, 器件的光暗电流比为 475, 但响应时间长达 34 s. 由此可见, 构建综合性性能更加优异的自驱动紫外探测器具有非常重要的研究意义和实用价值.

本文通过化学气相沉积法制备了 ZnO 纳米材料, 利用 SEM, XRD, Raman, PL 等方法和相关仪器对 ZnO 线进行了表征. 构建了 Ag-ZnO-Ag 肖特基型、PEDOT:PSS/ZnO 型和 p-Si/n-ZnO 型三种

* 本工作由重大科学研究计划(批准号: 2013CB932601)、国际科技合作专项项目(批准号: 2012DFA50990)、国家自然科学基金(批准号: 51232001, 51172022)、北京市教委共建项目及长江团队项目资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: junjieqi@ustb.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: yuezhang@ustb.edu.cn

不同类型和结构的自驱动型紫外探测器, 并利用半导体特性分析系统 Keithley4200-SCS 等对三种紫外线探测器件的室温光电性能进行了研究.

2 实验

2.1 一维 ZnO 纳米材料的制备

利用可控气氛管式炉制备 ZnO 线. 用摩尔比为 1 : 1 的 ZnO 粉与碳粉作为蒸发源, 将其平铺于氧化铝瓷舟底部, 控制其厚度在 1—2 mm 左右, 再将镀有 50 nm 厚 Au 膜的单晶硅片作为基底倒置覆盖于瓷舟上, 用细铜丝固定以作为衬底收集产物. 用酒精棉清洗石英管内壁, 然后快速将炉温升温至 950 °C 并保持恒温, 打开 Ar 和 O₂ 的气流控制阀, 分别控制流速在 90 sccm 和 1 sccm, 使其在气流控制柜中混合后通入管式炉中. 待管式炉石英管内空气排出气流稳定后, 将固定好硅片的小瓷舟放入管式炉的石英管中心保温 15 min, 然后取出瓷舟, 可以看到瓷舟的内部充满黄色沉积物, 待其冷却后, 取下硅片即可见到硅片上附着一层白色絮状粉末, 经扫描电子显微镜 (SEM) 观察可以确认所得白色絮状粉末即为 ZnO 线.

2.2 三种紫外探测器的构建

构建了 Ag-ZnO-Ag 肖特基型、PEDOT:PSS/ZnO 型和 p-Si/n-ZnO 型三种不同类型和结构的自驱动型紫外探测器, 构建方法分别如下:

Ag-ZnO-Ag 肖特基型^[19]自驱动紫外探测器的构建: 在光学显微镜下, 将分离的单根 ZnO 微米线置放在绝缘硅片上, 然后用银胶将 ZnO 微米线两端固定, 再用 Cu 线将固定 Ag 电极的两端引出.

PEDOT:PSS/ZnO 型自驱动紫外探测器件的构建: 将分离的单根 ZnO 微米线转移到绝缘硅片上. 在 ZnO 线一端滴加有机 p 型 PEDOT:PSS, 构建 pn 结. 在 ZnO 线的另一端用银胶构建电极, 在 PEDOT:PSS 上用银胶构建电极, 然后分别用 Cu 线引出.

p-Si/n-ZnO 型自驱动紫外探测器的构建: 采用 8 英寸的 p-Si 晶圆, 实验之前进行切割, 分成 10 mm × 10 mm 的基底. 用氢氟酸将表面的二氧化硅清洗掉. 将分离出来的 ZnO 微米线转移到处理好的硅片基底上. ZnO 微米线的位置必须放置准确,

放置的位置在二氧化硅和硅的边界处, 线的一半在二氧化硅上, 另一半在硅上. 然后在硅上用银胶构建电极, 在二氧化硅面上的 ZnO 一端用银胶构建电极.

2.3 三种紫外探测器的性能测试

利用场发射扫描电镜 (FESEM) (Zeiss, SUPRA-55, France) 观察样品形貌. 用 325 nm He-Cd 激光为激发光源的微区拉曼系统 (2-589HR, France) 测试 ZnO 纳米线的发光谱 (PL). 采用 X 射线衍射 (XRD, D/max 2600/PC) 与波长为 514 nm 的拉曼光谱仪对样品的晶体结构进行了表征. 利用半导体特性分析系统 (Keithley4200-SCS, America) 对紫外线探测器件的室温光电特性进行了测量和分析.

3 实验结果与讨论

3.1 一维 ZnO 微纳线的表征

用 FESEM 对所得 ZnO 粉末进行了形貌表征, 如图 1(a) 所示. 从图中可以观察到制备的 ZnO 线大小均匀, 表面光滑, 直径在 2 个微米左右, 长度在几百到几千微米之间.

利用 XRD 衍射仪对所制备的 ZnO 进行了结构表征, 表征结果如图 1(b) 所示. 与 ZnO 纳米材料的标准 XRD 衍射谱 (图中黑线所示) 对比可知, ZnO 纳米材料的衍射谱与标准谱峰位符合, 对 XRD 图谱标定, 衍射峰按 2θ 从小到大依次为 (100), (002), (101), (102), (110) 和 (103). 衍射峰的峰形尖而窄, 无杂峰并且无第二相出现, 说明所得 ZnO 的结构为六方纤锌矿结构.

选用波长为 514 nm 的拉曼光谱仪对所制备的 ZnO 进行了室温下的结构表征, 表征结果如图 1(c) 所示^[20]. 对应 ZnO 单晶拉曼光谱所有的峰位: E_2^{low} , E_2^{high} , $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{TO})$ 以及 $E_1(\text{LO})$, 标定所测得 ZnO 拉曼谱线的振动模和波数, 在波数 98 cm^{-1} 和 437 cm^{-1} 处出现的两个强峰分别对应 E_2^{low} 和 E_2^{high} 模, 在 585 cm^{-1} 处出现的波峰对应的是 $E_1(\text{TO})$, 520 cm^{-1} 处出现的波峰是单晶硅基底产生的. 图中没有出现第二相的峰, 说明所合成的 ZnO 具备良好的结晶性, 此结果与 XRD 分析结果一致.

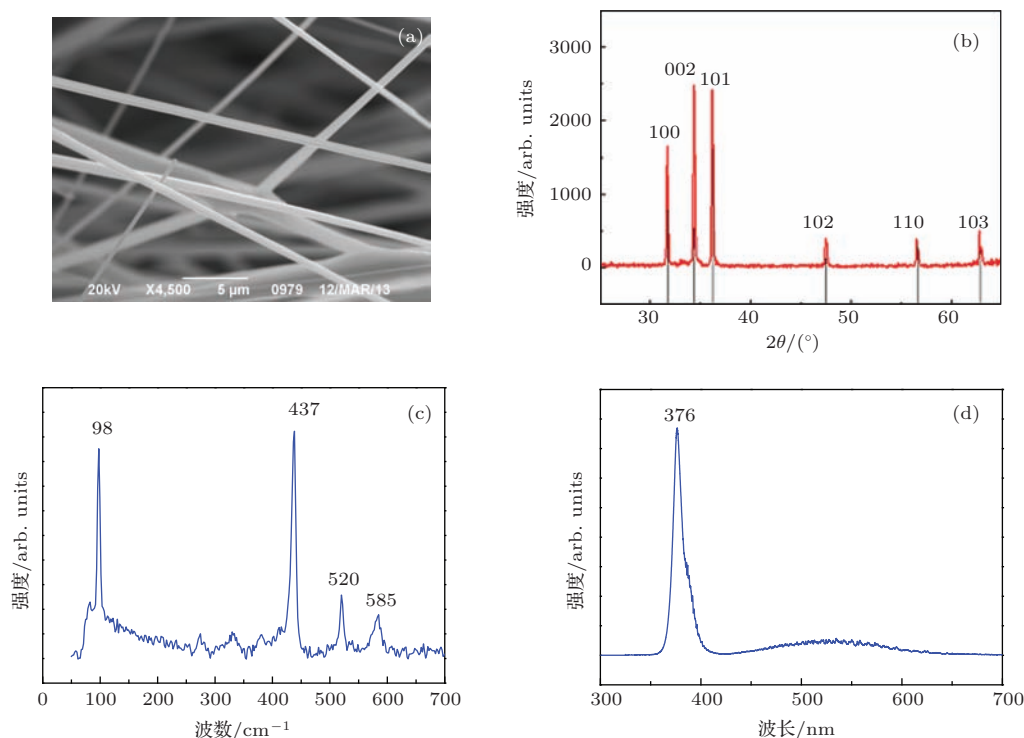


图1 (网刊彩色) 一维 ZnO 纳米线的形貌与结构表征 (a) ZnO 纳米线的 SEM 图片; (b) ZnO 纳米线的 XRD 衍射谱; (c) ZnO 纳米线室温下的 Raman 光谱; (d) ZnO 纳米线的 PL 谱

Fig. 1. (color online) The characterization of ZnO nanowires: (a) SEM images; (b) XRD diffraction spectra; (c) Raman spectra at room temperature; (d) photoluminescence spectra.

用光谱仪测量了 ZnO 的光致发光谱 (PL), 测量结果如图 1(d) 所示. 从图中可以看出, 在 376 nm 处有很强的近带边散射, 这主要由 ZnO 固有的深能级散射引起, 与 ZnO 带边激子的辐射复合相关^[21]; 而在 500 nm 左右的可见光区只存在一个微弱的发光峰, 表明制备的 ZnO 几乎不存在氧空位等缺陷^[22,23], 这说明所制备的 ZnO 纳米材料具有很好的结晶性.

3.2 三种紫外探测器性能比较

对器件进行了紫外线的响应测试, 实验所采用的紫外线源波长为 365 nm, 光源距器件的距离为 5 cm, 光源到达器件的功率大约为 1 mW/cm². 用 Keithley 4200 测试电流-电压曲线, 结果如图 2 所示. 在 -5 V 偏压下, Ag-ZnO-Ag 肖特基紫外探测器的光暗电流比 ($I_{光}/I_{暗}$) 约为 60, 开启电压为 2.5 V; PEDOT:PSS/ZnO 型紫外探测器的光暗电流比约为 195, 开启电压为 1 V; p-Si/n-ZnO 型紫外探测器的光暗电流比约为 80, 开启电压为 2.3 V.

实验数据表明: 在无光照下, 三种器件都具有明显的整流特性, 且开启电压均 ≤ 2.5 V. 在紫

外线照射下, 三种器件均具有明显光响应. PEDOT:PSS/ZnO 型与 p-Si/n-ZnO 型两种 pn 结型器件的开启电压均小于 Ag-ZnO-Ag 肖特基紫外探测器.

对构建的三种不同结构的紫外线探测器件进行自驱动性能测试. 在零偏压下, 利用波长为 365 nm 的紫外灯照射器件, 时间变换周期为 10 s, 测量其 I - T 曲线, 测试结果如图 3 所示.

在零偏压下, 三种器件都显示了明显的自驱动效果, 且对波长为 365 nm 的紫外线有明显的响应. 在关闭紫外线时, 每次恢复暗电流相对变化不大, 表明器件的稳定性较高. 对于 Ag-ZnO-Ag 肖特基紫外探测器, 在无光照下, 暗电流约为 0.05 nA, 在紫外线照射下, 光电流为 0.9 nA, 光暗电流比为 18, 器件的上升时间为 1.6 s, 下降时间为 1 s. 对于 PEDOT:PSS/ZnO 型紫外探测器, 无光照下, 暗电流约为 1 nA, 光电流在 7.5 nA 左右, 光暗电流比为 7.5, 器件的上升时间为 0.8 s, 下降时间为 0.8 s. 对于 p-Si/n-ZnO 型紫外探测器, 无光照下, 暗电流约为 1.2×10^{-3} nA, 光电流在 5.4 nA 左右, 光暗电流比为 4.5×10^{-3} , 上升和下降时间分别为 0.7 s 和 1 s.

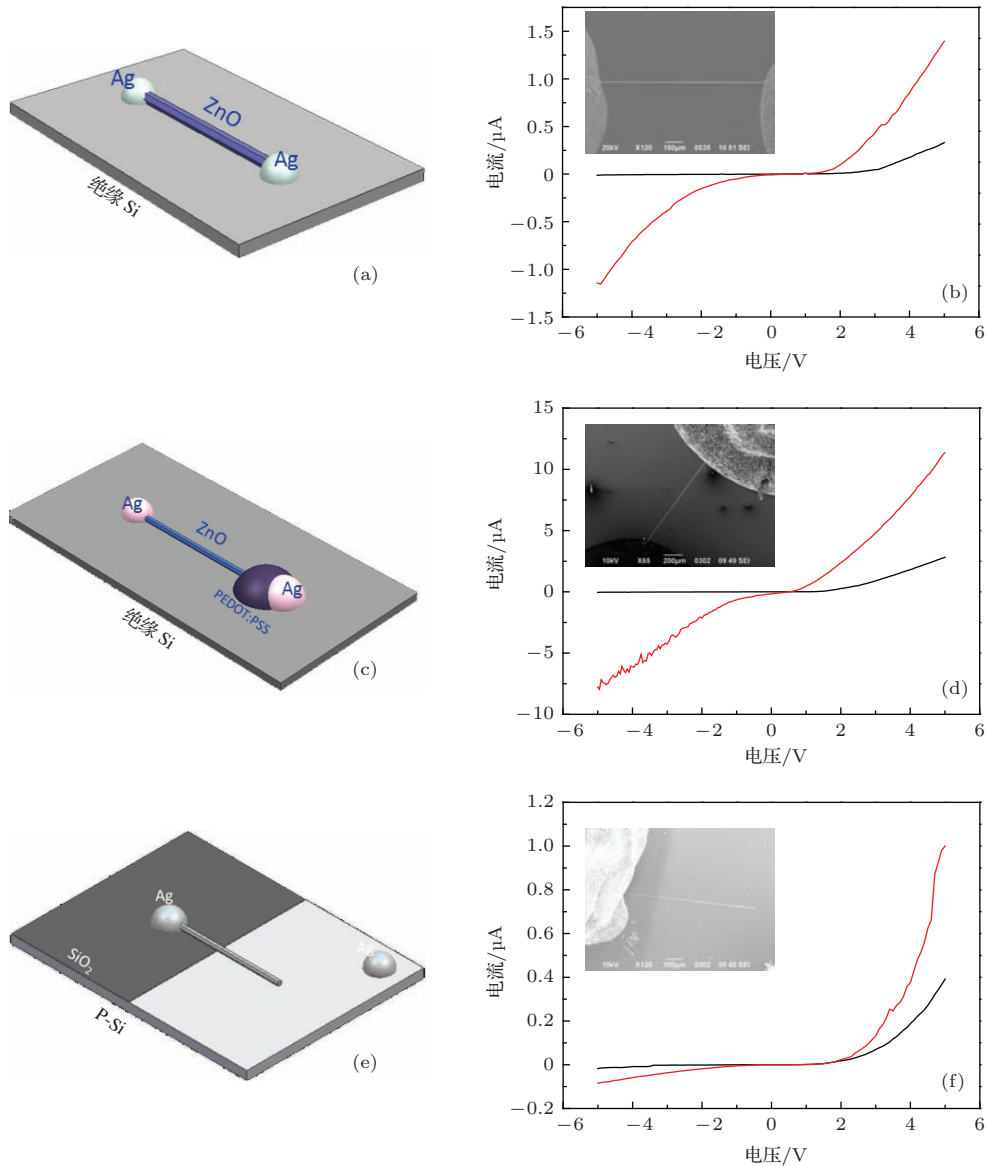


图2 (网刊彩色) 探测器结构示意图与紫外线照前(黑)后(红)的 I - V 曲线 (a) Ag-ZnO-Ag 肖特基型探测器结构示意图; (b) Ag-ZnO-Ag 肖特基型探测器光照前后的 I - V 曲线; (c) PEDOT:PSS/ZnO 型探测器结构示意图; (d) PEDOT:PSS/ZnO 型探测器光照前后的 I - V 曲线; (e) p-Si/n-ZnO 型探测器结构示意图; (f) p-Si/n-ZnO 型探测器光照前后的 I - V 曲线

Fig. 2. (color online) Schematic diagrams of the detectors and the corresponding I - V curves before (black) and after (red) UV irradiation: (a) Schematic diagram of Ag-ZnO-Ag Schottky detector; (b) I - V curves of Ag-ZnO-Ag Schottky detector before (black) and after (red) UV irradiation; (c) Schematic diagram of PEDOT:PSS/ZnO detector; (d) I - V curve of PEDOT:PSS/ZnO detector before (black) and after (red) UV irradiation; (e) Schematic diagram of p-Si/n-ZnO detector; (f) I - V curve of p-Si/n-ZnO detector before (black) and after (red) UV irradiation.

实验数据表明: 三种器件均可以实现零偏压下的自驱动紫外线探测, 且器件的响应时间均 ≤ 1.6 s, 这比之前研究的紫外探测器的响应时间快了5倍^[15]、甚至30倍^[14]。三种类型的器件相比较, p-Si/n-ZnO型紫外探测器的光暗电流比高达 4.5×10^3 , 比其他两种结构的紫外探测器以及文献中报道过的紫外探测器^[15]高出2—3个数量级。这

主要是由于p-Si/n-ZnO型紫外探测器具有更大的内建电场, 使得耗尽层产生的电子空穴对更快的分离并向两边移动, 产生光电流; 且在p-Si表面的一层二氧化硅绝缘层, 也起到了降低暗电流的作用, 因此p-Si/n-ZnO型紫外探测器的灵敏度更高, 自驱动性能更好。通过三类器件性能比较, 表明无机p-Si更适合与ZnO构建pn结型自驱动紫外探测器。

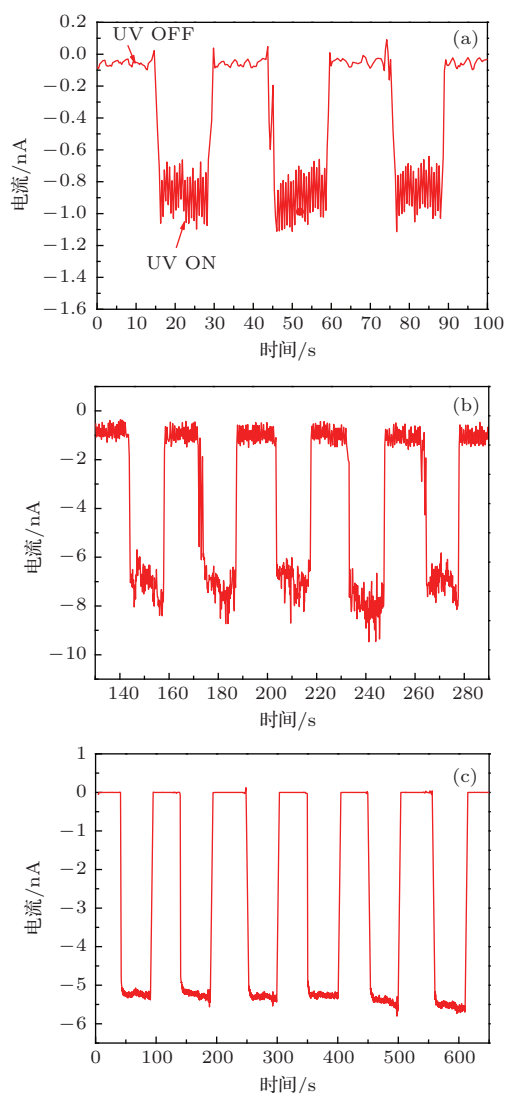


图3 (网刊彩色) 零偏压下, 器件的 I - T 曲线 (a) Ag-ZnO-Ag 肖特基型; (b) PEDOT:PSS/ZnO 型; (c) p-Si/n-ZnO 型

Fig. 3. (color online) I - T curves of the devices at zero bias: (a) Ag-ZnO-Ag Schottky detector; (b) PEDOT:PSS/ZnO detector; (c) p-Si/n-ZnO detector.

4 结 论

利用 ZnO 微纳线构建了 Ag-ZnO-Ag 单肖特基型、PEDOT:PSS/ZnO 结型和 p-Si/n-ZnO 结型三种结构的紫外探测器, 并对器件性能进行了研究。研究表明: 在紫外线照射下, 三种器件具有明显光响应。在零偏压下, 器件具有明显的自驱动效果; 三种器件中, p-Si/n-ZnO 型紫外探测器自驱动性能最为优异, 在零偏压下, 暗电流约为 1.2×10^{-3} nA, 光电流约为 5.4 nA, 光暗电流比为 4.5×10^3 , 上升和下降时间分别为 0.7 s 和 1 s。

参考文献

- [1] Lee C H, Kim Y J, Lee J, Hong Y J, Jeon J M, Kim M, Hong S, Yi G C 2011 *Nanotechnology* **22** 055205
- [2] Jang E S, Won J H, Kim Y W, Chen X Y, Choy J H 2010 *Cryst. Eng. Comm.* **12** 3467
- [3] 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]
- [4] Liu R B, Zou B S 2011 *Chin. Phys. B* **20** 047104
- [5] Das S N, Moon K J, Kar J P, Choi J H, Xiong J J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 022103
- [6] Dai Y, Zhang Y, Li Q K, Nan C W 2002 *Chem. Phys. Lett.* **358** 83
- [7] Dai Y, Zhang Y, Bai Y Q, Wang Z L 2003 *Chem. Phys. Lett.* **375** 96
- [8] Chen H S, Qi J J, Zhang Y, Zhang X M, Liao Q L, Huang Y H 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 8901
- [9] Wang Z L, Poncharal P, De Heer W A 2000 *Pure appl. Chem.* **72** 209
- [10] Poncharal P, Wang Z L, Ugarte D 1999 *Sci.* **283** 1513
- [11] Heo Y W, Tien L C, Norton D P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2002
- [12] Yang Y, Qi J J, Liao Q L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 123112
- [13] 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
- [14] Jha S K, Liu C P, Chen Z H, Chen K J, Bello I, Zapien J A, Zhang W J, Lee S T 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 7999
- [15] Lin W, Yan X, Zhang X 2011 *Solid State Commun.* **151** 1860
- [16] Song Z M, Zhao D X, Guo Z, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 052901 (in Chinese) [宋志明, 赵东旭, 郭振, 李炳辉, 张振中, 申德振 2012 物理学报 **61** 052901]
- [17] Yang Y, Guo W, Qi J, Zhang Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 223113
- [18] Bai Z M, Yan X Q, Chen X, Liu H S, Shen Y W, Zhang Y 2013 *Curr. Appl. Phys.* **13** 165
- [19] Zhou J, Gu Y, Hu Y, Mai W, Yeh P H, Bao G, Sood A K, Polla D J, Wang Z L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 191103
- [20] Kamiya T, Tajima K, Nomura K 2008 *Phys. Status Solidi* **205** 1929
- [21] Wu C X, Zhou M, Feng C C, Yuan R, Li G, Ma W W, Cai L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3887 (in Chinese) [吴春霞, 周明, 冯程程, 袁润, 李刚, 马伟伟, 蔡兰 2008 物理学报 **57** 3887]
- [22] Chen K J, Hung F Y, Chang S J, Young S J 2009 *J. Alloy Compd* **479** 674
- [23] Fang F, Zhao D X, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z, Wang X H 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 12477

Fabrication and properties of self-powered ultraviolet detectors based on one-dimensional ZnO nanomaterials*

Qi Jun-Jie[†] Xu Min-Xuan Hu Xiao-Feng Zhang Yue[‡]

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 3 February 2015; revised manuscript received 7 April 2015)

Abstract

ZnO micro/nanowires were synthesized by chemical vapor deposition method. The morphology and structure of the products have been characterized by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL) and micro-Raman scattering spectrometer, etc. Results show that the surface of the highly uniform ZnO wire is smooth and the as-synthesized ZnO wires show high crystal quality. Three types of UV detector are constructed using a single ZnO nanowire with different contact characteristics, and their corresponding performances are investigated systematically by using Keithley 4200-SCS and other equipments.

All of the three different devices exhibit good rectifying characters and significant responsivity to ultraviolet light. The devices show self-driven features at zero bias. Compared with the devices made from Schottky contact and ZnO/PEDOT:PSS film, the present single ZnO nanowire/p-Si film devices with heterojunctions have the best self-powered function, which can be attributed to the stronger built-in electric field as well as the smaller dark current due to the insulating layer on the p-Si film. At zero bias, the fabricated ZnO nanowire/p-Si film device can deliver a dark current of 1.2×10^{-3} nA and a high photosensitivity of about 4.5×10^3 under UV illumination. The response of the devices made from ZnO nanowire/p-Si film to UV illumination in air is pretty fast with the rise time of about 0.7 s and the fall time of about 1 s, which could be attributed to the fact that the photo-generated electron-hole pairs in the depletion layer is quickly separated by the built-in electric field, leading to a rapid response speed and a larger photocurrent. Comparison among the three kinds of devices indicates that the devices made from ZnO nanowire/p-Si film are the best candidate for UV detectors.

Keywords: ZnO nanowire, Schottky contact, pn heterojunction, UV detector

PACS: 29.40.-n, 78.55.ET, 81.07.Gf

DOI: 10.7498/aps.64.172901

* Project supported by the Major Research Plan of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 2013CB932601), the Special Projects of International Cooperation in Science and Technology (Grant No. 2012DFA50990), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51232001, 51172022), and the Beijing municipal education commission project and the Yangtze river team project.

[†] Corresponding author. E-mail: junjieqi@ustb.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yuezhang@ustb.edu.cn