物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

基于Au纳米岛修饰的CdSSe纳米带光电探测器

赵吉玉 谭秋红 刘磊 杨伟业 王前进 刘应开

High-performance photodetectors based on Au nanoislands decorated CdSSe nanobelt

Zhao Ji-Yu Tan Qiu-Hong Liu Lei Yang Wei-Ye Wang Qian-Jin Liu Ying-Kai

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 72, 098103 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222021
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.72.20222021
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于二维材料二硒化锡场效应晶体管的光电探测器
Field effect transistor photodetector based on two dimensional $SnSe_2$
物理学报. 2020, 69(13): 137801 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191960

具有光电倍增的宽光谱三相体异质结有机彩色探测器
Organic color photodetectors based on tri-phase bulk heterojunction with wide sectrum and photoelectronic mltiplication
物理学报. 2018, 67(19): 198503 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180502

基于石墨烯-钙钛矿量子点场效应晶体管的光电探测器
Field effect transistor photodetector based on graphene and perovskite quantum dots
物理学报. 2018, 67(11): 118502 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180129

超薄介质插层调制的氧化铟锡/锗肖特基光电探测器
Indium tin oxid/germanium Schottky photodetectors modulated by ultra-thin dielectric intercalation
物理学报. 2021, 70(17): 178506 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210138

基于过渡金属硫族化合物同质结的光电探测器
Photodetectors based on homojunctions of transition metal dichalcogenides
物理学报. 2021, 70(17): 177301 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210859

双配体策略制备大气环境下性能稳定的$CsPbIBr_2$光电探测器
Air-stable $CsPbIBr_2$ photodetector via dual-ligand-assisted solution strategy
物理学报. 2022, 71(11): 116801 https://doi.org/10.7498/aps.71.20212143

基于 Au 纳米岛修饰的 CdSSe 纳米带光电探测器*

赵吉玉[1)] 谭秋红[1)2)3)†] 刘磊[1)] 杨伟业[1)] 王前进[1)2)3)‡] 刘应开[1)2)3)]

1) (云南师范大学物理与电子信息学院, 昆明 650500)

2) (云南师范大学, 云南省光电信息技术重点实验室, 昆明 650500)

3) (云南师范大学, 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 昆明 650500)

(2022 年 10 月 21 日收到; 2023 年 2 月 14 日收到修改稿)

三元合金 CdS_xSe_{1-x} 兼具 CdS 和 CdSe 的物理性质, 其带隙可以通过改变元素的组分来调节. 该合金具有优异的光电性能, 在光电器件方面具有潜在的应用价值. 本文首先通过热蒸发法制备了单晶 $CdS_{0.42}Se_{0.58}$ 纳米带器件, 在 550 nm 光照及 1 V 偏压下, 器件的光电流与暗电流之比为 1.24×10^3, 光响应度达 60.1 A/W, 外量子效率达 1.36×10^4%, 探测率达 2.16×10^{11} Jones, 其上升/下降时间约为 41.1/41.5 ms. 其次, 通过 Au 纳米岛修饰该 $CdS_{0.42}Se_{0.58}$ 纳米带后, 器件的光电性能显著提升, 在 550 nm 光照及 1 V 偏压下, 器件的光开关比、响应度、外量子效率及探测率分别提高了 5.4 倍、11.8 倍、11.8 倍和 10.6 倍, 并且上升/下降时间均缩短了近一半. 最后基于 Au 纳米岛的局域表面等离子共振解释了器件光电性能增强的微观物理机制, 为在不增大器件面积的前提下, 制备高性能光电探测器提供了一种有效策略.

关键词: CdSSe 纳米带, Au 纳米岛, 局域表面等离子体共振, 光电探测器

PACS: 81.15.Gh, 85.60.Gz, 81.07.–b **DOI:** 10.7498/aps.72.20222021

1 引 言

在过去的几十年里, 由于一维半导体纳米结构 (如纳米带[1]、纳米棒[2] 和纳米线[3]) 特殊的物理特性, 在光电探测器中得到了广泛的关注[4,5]. 光电探测器具有将光转换为电信号的能力, 实现信息传输, 其在环境监测、传感器、水杀菌、光通信和工业生产方面具有广泛的应用[6,7]. 光电探测器根据其工作波段可分为紫外光电探测器、可见光光电探测器和红外光电探测器.

目前, 对光的利用主要集中在可见光波段. Ⅱ-Ⅵ族硫族半导体化合物及合金 (CdSe[8], CdS[9], ZnS[10], ZnSe[11], ZnS_xSe_{1-x}[12] 和 CdS_xSe_{1-x}[13] 等) 在可见光和近红外范围内表现出优异的光学性质, 在光电器件方面具有潜在的应用价值[14–16], 因而受到了广泛研究. 硫系合金纳米带 CdS_xSe_{1-x} 兼具了 CdS 和 CdSe 的物理性质, 其带隙介于 1.72 eV (CdSe) 和 2.44 eV(CdS) 之间[17], 并且可以通过改变元素的组分来调节其光学带隙[18–20], 具有优异的光电性能, 是构建高性能光电器件的理想材料[21,22]. 近年来, 基于三元合金 CdS_xSe_{1-x} 各种结构的光电探测器被相继报道, 并且表现出优异的光电性能. 2015 年 Guo 等[19] 设计了三元带隙梯度 $CdS_{1-x}Se_x$ 纳米线芯片大面积宽带响应光电探测器, 实现了从紫外到 700 nm 的光响应, 在室温和低温下表现出较大的光电流和光电导率, 明暗电流比可达 10^6. 同时通过商业化的化学气相沉积线制备, 其可以取

* 国家自然科学基金 (批准号: 61564010, 11864046, 11764046) 和云南省基础研究面上项目 (批准号: 202001AT070064, 202101AT070124) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tanqiuhong1@126.com

‡ 通信作者. E-mail: qjwang@xtu.edu.cn

© 2023 中国物理学会 Chinese Physical Society

代硅基探测器, 进而满足许多应用领域的要求. 2018 年 Li 等[23] 通过热蒸发法制备了单根 $CdS_{0.76}Se_{0.24}$ 纳米带光电探测器, 为可控波长的光电探测器设计提供了一种新的策略, 且光电性能优异, 在 1 V 偏压 674 nm 单射光照射下, 响应度和外量子效率分别为 10.4 A/W 和 1.90×10^{3}%, 响应时间为 1.62/4.70 ms(上升/下降时间). 为了提高基于 CdSSe 的光电探测器的光谱响应范围, 2018 年 Peng 等[24] 制备了基于 PbS 量子点修饰二维非层状 $CdS_{0.33}Se_{0.67}$ 纳米片的杂化光电探测器, 实现了从可见光到近红外的宽带响应, 在 405 nm 光照射下, 开关比达 3.45×10^{6}, 光谱响应度达 1.45×10^{3} A/W 和探测率达 1.05×10^{15} Jones, 响应时间为 0.47/0.75 s. 2021 年 Moger 等[25] 利用热共蒸发法在 p-Si 上沉积了 n-CdS_xSe_{1-x} 薄膜进而制备了 p-n 结光电二极管, 并研究了其组分对结构、光学和电学性能的影响, 其中 $x = 0.2$ 时, 在 635 nm 光下表现出高响应和高光敏性, 响应度达 0.11 A/W.

在光电子器件中加入贵金属纳米结构被认为是在不增大器件尺寸的情况下提高器件性能的最有前途的方法[26–28]. 贵金属通常认为是稳定的惰性材料, 但贵金属纳米材料由于局域表面等离子体共振 (LSPR) 效应所引起的选择性光吸收、散射以及电磁场增强等特殊的性能而备受关注[29], 同时贵金属纳米结构的形貌会对 LSPR 有影响, 如贵金属纳米粒子[30]、贵金属纳米岛[31]、贵金属纳米棒[32] 等已经被研究报道过. 因此, 近年来越来越多的研究报道将贵金属纳米材料与各种光电器件相结合, 如太阳能电池[33,34]、光电探测器[35,36] 和发光二极管[37] 等, 器件性能都展现出增强的光电性能. 2015 年 Wang 等[38] 报道了双层 MoS_2 和 Au 纳米结构组成的光电探测器, 由于 LSPR 效应, MoS_2 的亚带隙光电流产生 10^5 光增益的光放大, 且较大的光增益使得其在 1070 nm 处的光响应度为 5.2 A/W, 这远远高于类似的硅基热电子光电探测器. 2016 年 Hu 等[39] 将 Au 纳米粒子修饰单根 Se 微管制备的光电探测器, 从 300—700 nm 宽带范围内实现了 600%—800% 的响应度提高. 2020 年 Lin 等[40] 在 MoS_2/WS_2 异质结构中间插入 Au 纳米颗粒, 制备了一种具有更高光电响应的新型光电探测器结构, 发现该光电探测器的光电性能 (如响应率、外量子效率和开关比) 是 MoS_2/WS_2 光电探测器的 10 倍以上. 所以 Au 纳米结构修饰半导体纳米结构为设计光电流增益大、响应高、器件面积小等特点的光电探测器提供了思路.

因此, 本文制备了 Au 纳米岛修饰的 CdSSe 纳米带光电探测器. 由于 Au 纳米岛的 LSPR 和 CdSSe 的优异光电性能, Au 纳米岛修饰后器件的光电性能相对于单一的 CdSSe 探测器有显著的提高. 在 1 V 偏压 550 nm 单射光照射下, 开关比为 6.7×10^{3}, 响应度达 711.4 A/W, 比探测率为 2.29×10^{12} Jones, 外量子效率为 1.61×10^{5}%, 分别提高了 5.4 倍、11.8 倍、11.8 倍和 10.6 倍, 并且上升/下降时间均缩短了近一半.

2 实验方法

2.1 CdSSe 纳米带的制备

采用热蒸发法制备 CdSSe 纳米带. Loutfy 和 Nag[41] 通过对 CdSSe 薄膜中组分优化发现 $CdS_{0.5}Se_{0.5}$ 光电化学转换效率最高, 因此, 本文选择接近这个组分的 $CdS_{0.42}Se_{0.58}$ 纳米带作为研究对象. 首先将纯度分别为 99.99% 的 CdSe 粉末和 CdS 粉末按质量比为 1∶1 的比例混合均匀后放入陶瓷舟中, 而后将其置于石英管中间. 其次, 将经过等离子溅射表面约为 10 nm 厚的 Au 薄膜的氧化硅衬底放于陶瓷舟的下游, 陶瓷舟与氧化硅衬底之间间隔约为 8—10 cm, 将炉子封装好. 将管内压力保持在 150 Torr (1 Torr = 1.33322×10^{2} Pa), 通以 10 sccm (1 sccm = 1 mL/min) 流速的氩气, 以 10 ℃/min 的升温速率加热到 830 ℃ 后恒温 2 h, 最后待炉子自然冷却至室温. 在氧化硅衬底上沉积了一层裸眼可见的砖红色的针状物, 即为 CdSSe 纳米带沉积物.

2.2 Au 纳米岛@ CdSSe 纳米带的制备

通过 SEM 来选择形貌好的 CdSSe 纳米带, 将其用镊子轻轻刮入试管中, 加入酒精, 轻轻振荡, 然后用移液枪移走后滴在 1.5 cm×1.5 cm 的氧化硅上, 待酒精挥发后在等离子溅射仪下溅射 40 s 的 Au, 后将其进行退火处理.

2.3 器件制备

用直径 10 μm 钨丝作为掩模, 依次将 Ti/Au 电极通过电子束蒸发系统 (DZS-500) 蒸发沉积在 SiO_2/Si 衬底上的 CdSSe 纳米带两端, 其中 Ti 与

Au 的厚度分别为 4 nm 和 30 nm, 从而得到 CdSSe 纳米带器件.

2.4 材料表征手段和光电测试方法

利用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、扫描电镜能谱仪 (EDAX)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、紫外-可见分光光度计 (日立 U-4100H) 来对 CdSSe 纳米带进行表征.

采用半导体系统 (Keithley 4200 SCS) 和单色谱仪 (Newport CS260) 对 CdSSe 纳米带和 Au 修饰纳米带器件的光电性能进行了测试. 首先由 500 W 的氙灯 (Newport 67005) 为其提供复合光源, 再由单色仪将其分成单色光, 并在 1 V 偏压下通过半导体综合测试仪来测量器件的光电流, 并通过双探针测量 I-V 以及 I-t 曲线.

3 结果与讨论

图 1(a) 和图 1(b) 所示为制备的 CdSSe 纳米带的 SEM 图, 可以看出大量的纳米带沉积在 SiO_2 片上, 其长约几百微米, 宽约几十微米, 厚度仅为几十纳米, 且表面光滑平整, 结晶性好. 图 1(c) 所示为在 CdSSe 纳米带上溅射贵金属 Au, 经过 2 h 退火后形成的不连续 Au 纳米岛, 其中插图为放大后的金纳米岛的形貌图. 从插图可以看出随机分布的 Au 纳米岛尺寸从几十纳米到几百纳米, 与之前文献 [31] 报道的形貌类似. 图 1(d) 和图 1(e) 为 CdSSe 纳米带的 TEM 图, 可以看到纳米带表面光滑, 晶面间距为 0.347 nm, 对应为 (002) 晶面, 从图 1(e) 插图选区电子衍射 (SAED) 结果可以看出衍射光斑清晰有序, 表明制备的 CdSSe 纳米带为单晶, 具有良好的结晶性. 图 1(f) 所示为 Au 修饰在 CdSSe 纳米带上的 TEM 图, 可以发现 Au 纳米岛直径约为几十纳米.

图 2(a) 所示为 CdSSe 纳米带的 XRD 图, 可以看出其所有衍射峰都与标准卡片 (JCPDS No. 50-0720) 的六边形结构 $CdS_{0.42}Se_{0.58}$ 一一对应 (其空间群为 $P63mc$ (186), 晶格参数为 a = 4.215 Å, c = 6.872 Å)[42]. 衍射峰的位置 2θ = 24.293°, 25.894°, 27.689°, 35.861°, 42.887°, 46.890°, 49.937°, 50.794°和 51.786°分别与 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) 和 (201) 晶面一一对应, 锐利而狭窄的衍射峰表明制备的 CdSSe 纳米带具有良好的化学性质和结晶度, 这与 SEM和 TEM 表征结果一致. 图 2(b) 为 Cd 元素的 XPS 图,

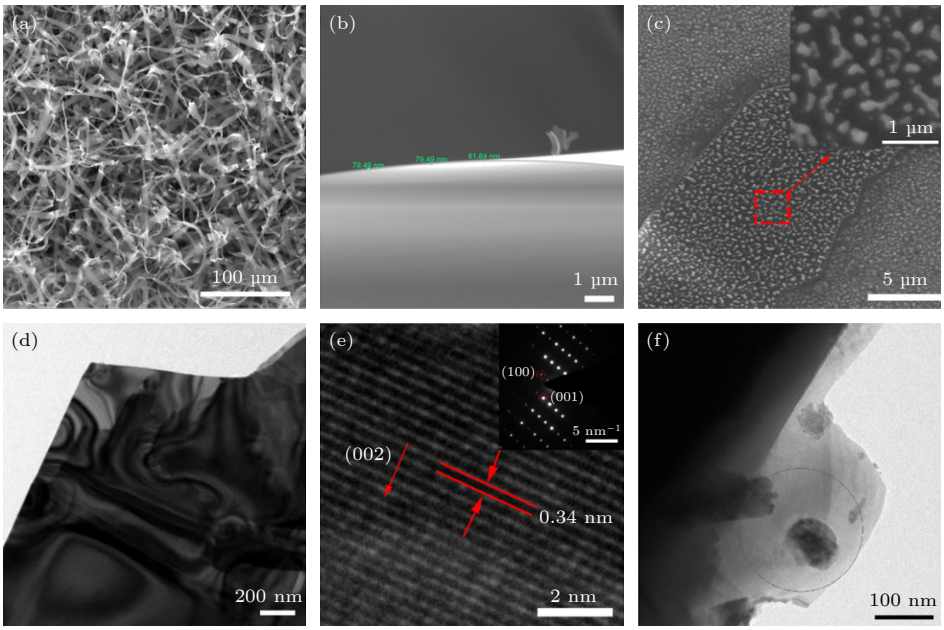

图 1 (a) 和 (b) CdSSe 纳米带 SEM 图; (c) Au@CdSSe 纳米带 SEM 图 (插图为放大后的 Au 纳米岛的 SEM 图); (d) 和 (e) CdSSe 纳米带的 TEM 图 ((e) 插图为 CdSSe 纳米带的 SAED 图); (f) Au 纳米粒子的 TEM 图

Fig. 1. (a) and (b) SEM images of CdSSe nanobelts; (c) SEM images of Au@CdSSe nanobelts (inset: SEM images of Au nanoislands (NIS)); (d) and (e) TEM images of CdSSe nanobelts (inset: SAED images of CdSSe nanobelts in (e)); (f) TEM images of Au nanoparticles.

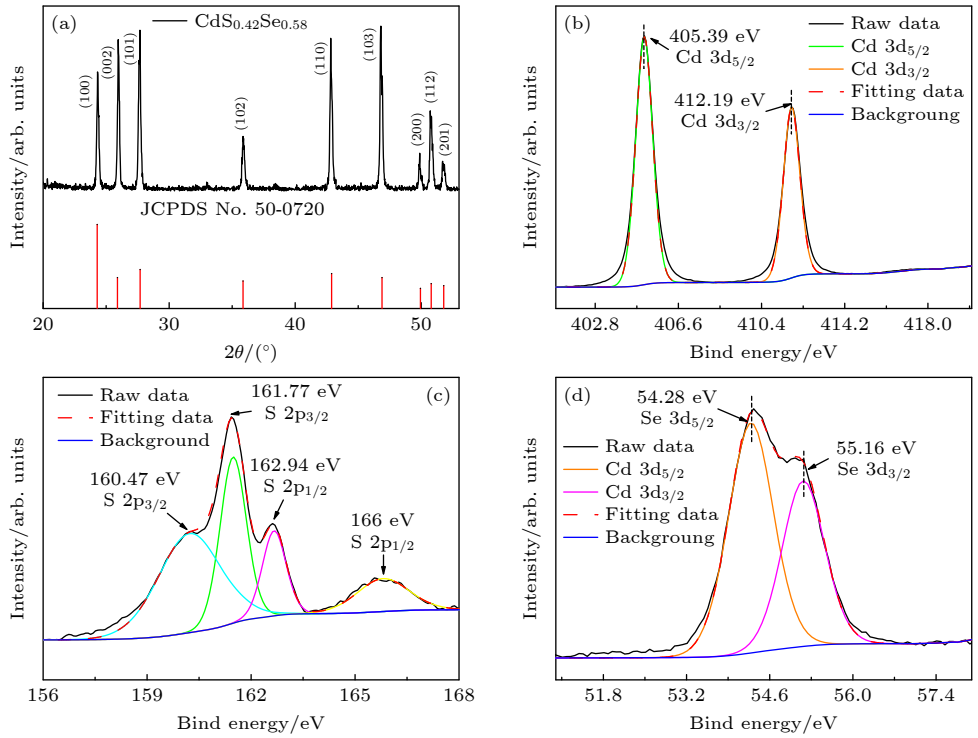

图 2 (a) CdSSe 纳米带的 XRD 图; (b)—(d) CdSSe 纳米带的 XPS 图

Fig. 2. (a) XRD patterns of CdSSe nanobelts; (b)–(d) XPS images of CdSSe nanobelts.

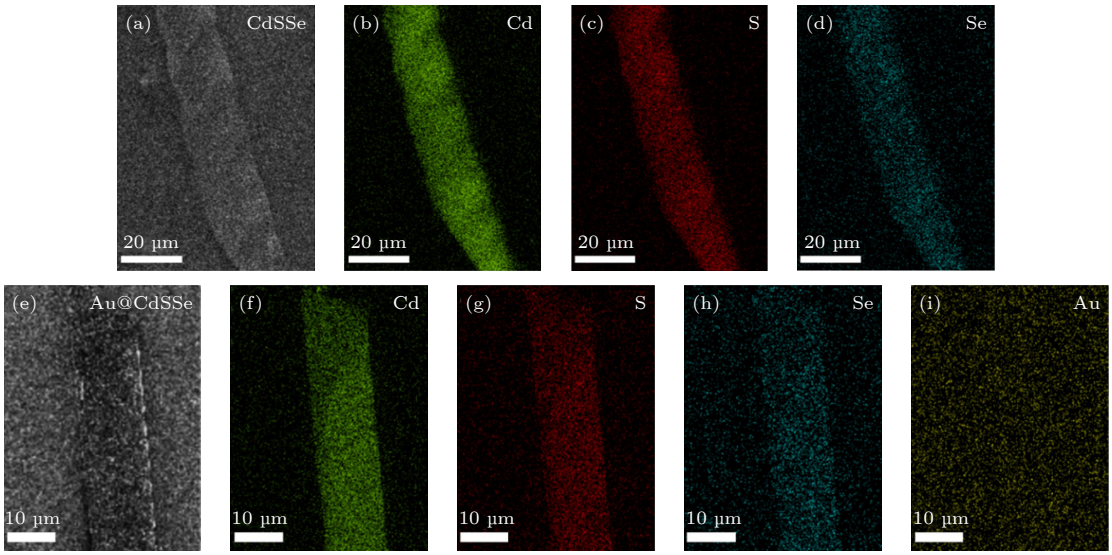

图 3 (a)—(d) CdSSe 纳米带的元素面扫描; (e)—(i)Au 纳米岛@CdSSe 纳米带的元素面扫描

Fig. 3. (a)–(d) Element surface scanning of CdSSe nanobelt; (e)–(i) the element surface scan of the Au NIS @CdSSe nanobelts.

两个峰位置分别在 405.39 eV 和 412.19 eV, 对应于 Cd $3d_{5/2}$ 和 Cd $3d_{3/2}$, 两者相距为 6.801 eV, 表明 Cd 原子处于 CdS 相中的价态[43]; 图 2(c) 为元素 S 的 XPS 图, S 2p 峰可以拟合成 4 个峰, S $2p_{3/2}$ 峰可以分为结合能以 160.47 eV 和 161.77 eV 为中心的两个峰. S $2p_{1/2}$ 峰的结合能集中在 162.94 eV, 表明 CdS 成分的存在. 166.0 eV 的峰对应 Se $3p_{1/2}$, 这与文献 [23, 44] 结果一致; 图 2(d) 为元素 Se 的 XPS 图, 其两个峰的位置分别位于 54.28 eV 和 55.16 eV, 对应于 Cd—Se 键中的 Se $3d_{5/2}$ 和 Se $3d_{3/2}$, 这与 Li 等[45] 报道结果一致.

图 3(a)—(d) 为样品 CdSSe 纳米带的 EDAX 的面扫描图, 可以明显地观察到元素 Cd, S, Se 较均匀地分布在纳米带上, 说明 CdSSe 纳米带由 Cd, S, Se 三种元素组成; 图 3(e)—(i) 为 Au@CdSSe 纳米带的 EDAX 的面扫描图, 其中元素 Cd, S, Se

集中分布在纳米带上, 而元素 Au 均匀分布在 SiO_2 片上, 表明 Au 纳米岛与 CdSSe 纳米带较好的复合. 图 4 所示为 Au 修饰的 CdSSe 纳米带器件的 SEM 图和及其相应的结构示意图, 其中器件的有效面积为 5.75×10^{-10} m^2.

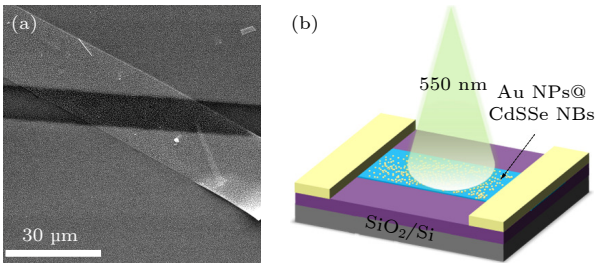

图 4 (a) Au 纳米岛@CdSSe 纳米带器件 SEM 图以及 (b) 光电探测器示意图

Fig. 4. The SEM image of (a) Au NIS@CdSSe nanobelts device and (b) its schematic illustrations.

图 5(a) 是 CdSSe 纳米带被 Au 纳米岛修饰前后光电探测器在 1 V 偏压下在 420—700 nm 波段每隔 10 nm 的光谱响应. 由图 5 可知, Au 纳米岛修饰 CdSSe 纳米带后, 光电探测器的光谱响应有显著提升, 并且出现两个峰值 (511 nm 和 612 nm), 分别对应 CdSSe 纳米带和 Au 纳米岛. 相比单一的 CdSSe 纳米带, Au 纳米岛修饰后的 CdSSe 纳米带的响应峰位明显出现了蓝移, 其原因是 Au 纳米岛 LSPR 激发而导致[46]. 图 5(b) 为 CdSSe 纳米带的紫外-可见光 (300—800 nm) 吸收光谱, 根据 Tauc 公式[47]: $(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$, 其中 α 是光吸收系数, h 是普朗克常数, v 是光子频率, A 为常数, E_g 是光学带隙, 可计算出制备的 CdSSe 纳米带光学带隙约为 1.87 eV(见插图). 图 5(c) 为 CdSSe 纳米带光电探测器在 550 nm 单色光和黑暗条件下的 I-V 特性曲线图, 其中在偏压为 1 V 时, 器件光电流为 1.77×10^{-7} A, 暗电流为 1.43×10^{-10} A, 光电流与暗电流之比为 1.24×10^{3}. 图 5(d) 为 Au 纳米岛修饰的 CdSSe纳米带光电探测器在相同条件下的 I-V 特性曲线图, 其在 1 V 偏压下的光电流和暗电流分别为 1.16×10^{-6} A 和 1.74×10^{-10} A, 光电流与暗电流之比为 6.7×10^{3}. 研究发现 Au 纳米岛修饰 CdSSe 纳米带后, 器件的光电流提升了 6.6 倍左右, 但暗电流也所提升, 导致开关比基本保持在

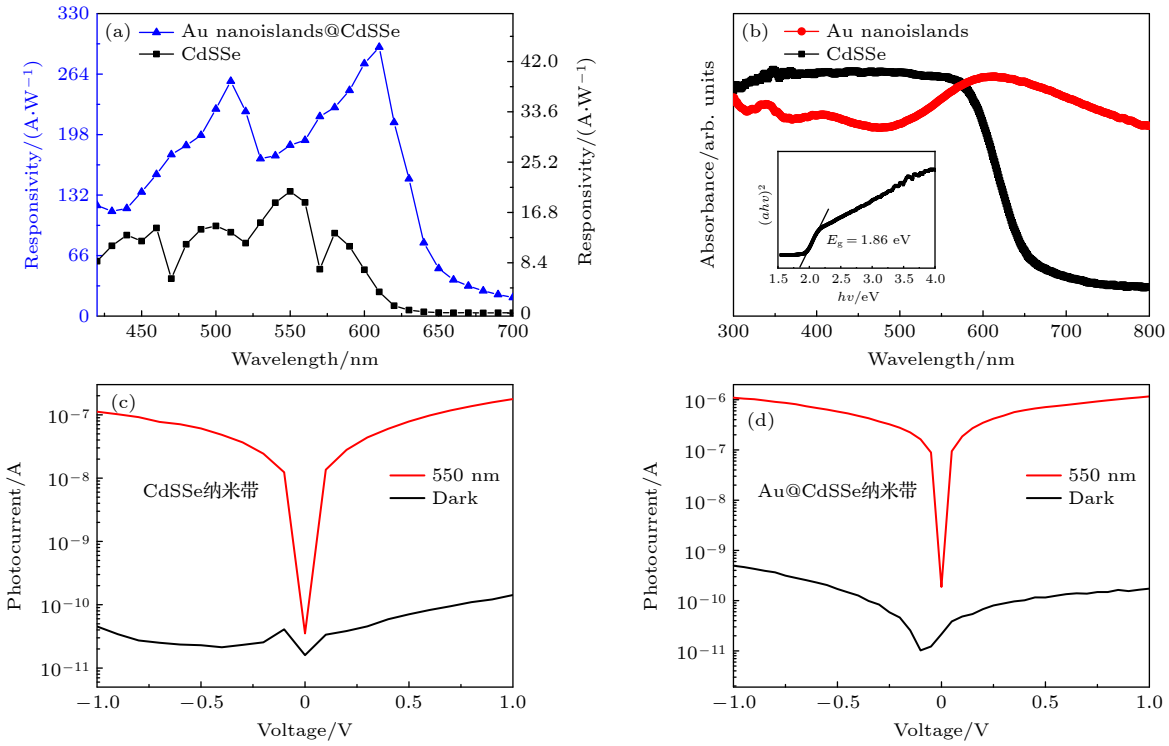

图 5 (a) CdSSe 纳米带以及 Au 纳米岛@CdSSe 纳米带光电探测器在 1 V 偏压下的光谱响应图; (b) 单一 CdSSe 纳米带及 Au 纳米岛的紫外-可见光光谱图 (插图为带隙拟合图); (c), (d) CdSSe 纳米带以及 Au 纳米岛@CdSSe 纳米带光电探测器在 550 nm 单色光、0.697 mW/cm² 光功率密度下的 I-V 图

Fig. 5. (a) Spectral response of CdSSe nanobelt and Au NIS@CdSSe nanobelt photodetectors at 1 V bias; (b) UV-visible spectrum of single CdSSe nanobelt (inset is bandgap diagram) and NIS; (c), (d) the I-V plots of CdSSe nanobelt and Au NIS@CdSSe nanobelt photodetectors under optical power density of 0.697 mW/cm² at 550 nm.

原来的 10^3 量级 (约是 Au 修饰前的 5.4 倍), 其原因可能是 Au 纳米岛的引入导致在界面附近生成复合中心[31], 这与之前的文献 [48] 报道相一致.

从图 6(a) 和图 6(c) 可以看出, 器件在 550 nm 单色光照射下, 其光电流随着光功率密度的增大而增大, 这说明光生载流子效率与吸收光子效率成正比. *I*-*V* 曲线呈线性, 说明纳米带与 Au 电极之间形成了良好的欧姆接触. 通过拟合公式 $I_{\rm p}=AP^{\theta}$, 其中 $I_{\rm p}$ 为光电流, P 为光功率密度, A 为与波长相关的常数, 可以得出光电流随光功率密度的变化关系, 如图 6(b) 和图 6(d) 所示, 得出 Au 纳米岛修饰前后对应的指数 θ 分别为 0.722 与 0.664. 可以看出 Au 纳米岛修饰后的 θ 值相比修饰前的 θ 值有所减小, 说明 Au 纳米岛与 CdSSe 纳米带的复合存在一定的复合损失, 同时也表明 Au 纳米岛修饰的 CdSSe 纳米带器件发生复杂的过程, 包括载流子电子-空穴的产生、分离、捕获、复合等[49,24].

为了进一步探究器件的光电性能, 对光电探测器的响应度 (responsivity, R)、外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 和探测率 (detectivity, D^*) 等关键参数进行了计算分析. 具体计算公式如下:

$$R=(I_{\rm p}-I_{\rm d})/(PA), \tag{1}$$

$$\mathrm{EQE}=(1240/\lambda)R, \tag{2}$$

$$D^*=\frac{R}{[2e(I_{\rm d}/A)]^{1/2}}, \tag{3}$$

其中 $I_{\rm d}$ 为暗电流, λ 和 e 分别为照射光的波长和电子电量, P 为光功率密度, A 为器件面积. 由图 7(a) 和图 7(b) 可知, CdSSe 纳米带探测器在 133 μA/cm^2 及 1 V 偏压下的 R 值为 60.1 A/W, EQE 为 1.36×10^4%, D^*为 2.16×10^{11} Jones. 但经过 Au 纳米岛修饰后, 在相同偏压及光功率密度下, CdSSe 纳米带器件的 R 值从 60.1 A/W 提高到了 711.4 A/W, 提高了 11.8 倍; EQE 从 1.36×10^4% 提高到了 1.61×10^5%, 也提高了 11.8 倍; D^*从 2.16×10^{11} Jones 提高到了 2.29×10^{12} Jones, 提高了 10.6 倍, 如图 7(c) 和图 7(d) 所示. 可见, Au 纳米岛的引入明显提升了器件的光电性能.

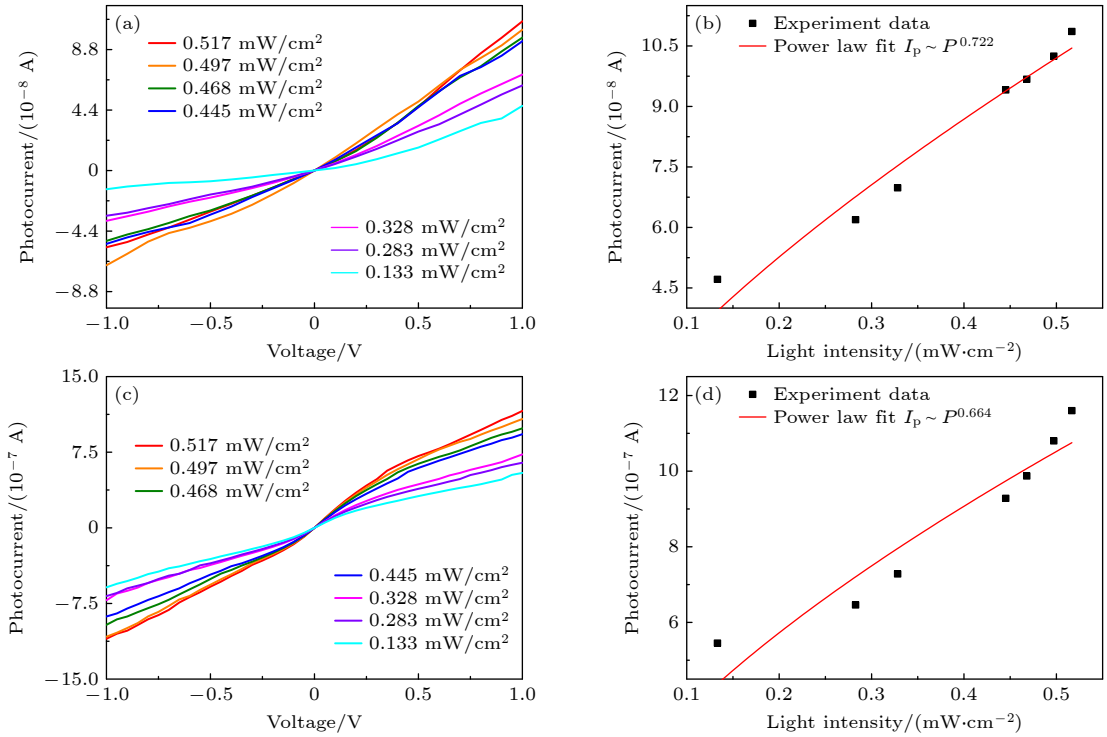

图 6 (a) CdSSe 纳米带光电探测器在 550 nm 单色光不同光功率密度下的 *I*-*V* 曲线图, 以及 (b) 光电流与光功率密度的函数拟合关系图; (c) Au 纳米岛修饰的 CdSSe 纳米带光电探测器在 550 nm 单色光不同光功率密度下的 *I*-*V* 曲线图, 以及 (d) 光电流与光功率密度的函数拟合关系图

Fig. 6. (a) The *I*-*V* curves of CdSSe nanobelt photodetectors with different optical power densities under 550 nm light, and (b) the fitting relation diagram of the function of photocurrent and optical power density; (c) the *I*-*V* curves of the Au NIS decorated CdSSe nanobelt photodetector with different optical power densities under 550 nm light, and (d) the fitting relation diagram of the function of photocurrent and optical power density.

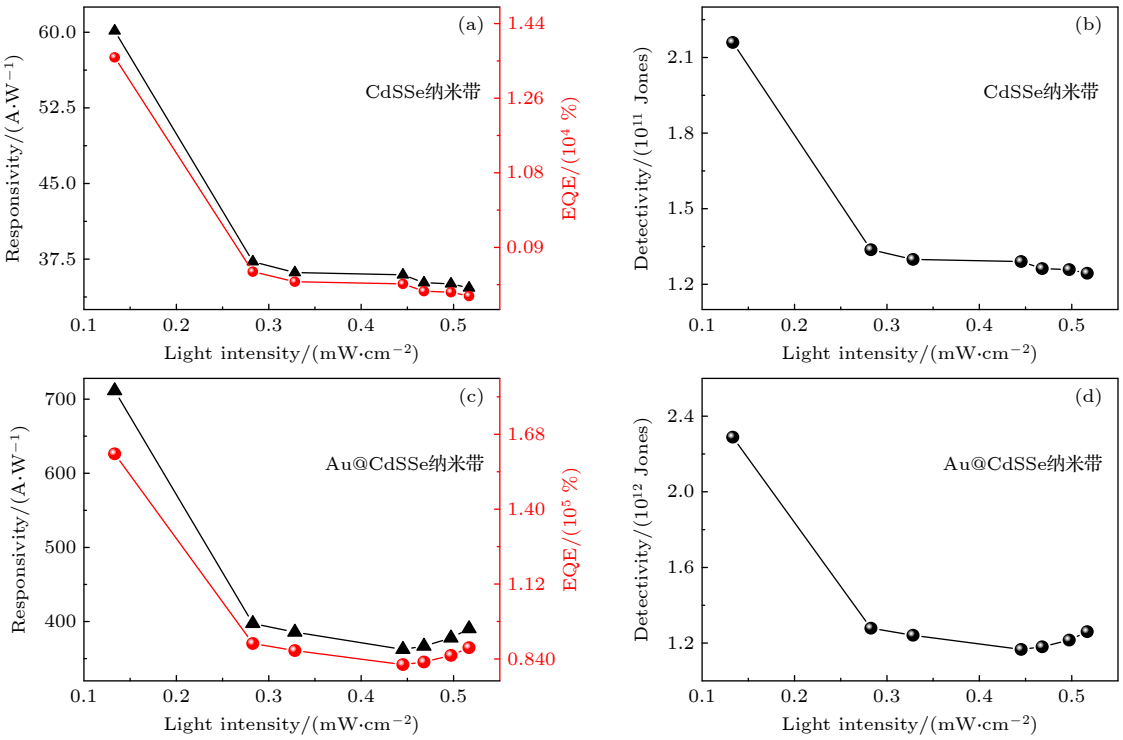

图 7 Au 纳米岛修饰 CdSSe 纳米带前后探测器在 550 nm 单色光下光谱响应、外量子效率及探测率随光功率密度的变化关系图

Fig. 7. Relationship between spectral response, external quantum efficiency, detectivity and optical power densities of CdSSe nanobelt and Au NIS decorated CdSSe nanobelt devices, respectively.

响应时间是衡量光电探测器性能的另一关键参数, 其主要由上升时间和下降时间决定 (上升时间定义为光电流从饱和值的 10% 上升至 90% 所需要的时间, 下降时间定义为光电流从饱和值的 90% 下降至 10% 所需要的时间). 光电探测器的响应速度越快, 更能实时监测光信号的输入以及信号强度的变化. 由图 8(a) 可以看出, CdSSe 纳米带光电探测器的光电流随时间作周期性的开/关变化, 未出现明显的衰减, 表明器件具有良好的光电流稳定性. 由图 8(b) 可以看出器件的上升/下降时间约为 41.1/41.5 ms. 图 8(c) 和图 8(d) 为 Au 纳米岛修饰的 CdSSe 纳米带光电探测器光电流随时间的变化. 由图可知, Au 纳米岛的引入促使器件的光暗电流均有所增大并且保持较好的稳定性, 其上升/下降时间约为 22.6/23.0 ms. 即经 Au 纳米岛修饰后, 器件的响应速度有所提升 (上升/下降时间均缩短到 Au 纳米岛修饰前的一半).

为检验本工作制备的 CdSSe 纳米带光电探测器性能, 与其他已报道的 Ⅱ-Ⅵ族硫系半导体化合物及合金纳米结构的光电探测器的关键参数进行了归纳比较 (见表 1). 从表 1 可以看出, 本文制备的单根 CdSSe 纳米带器件相比其他光电探测器在 EQE, R, I_p/I_d 和 D^*方面都有一定的提升, 尤其经过 Au 纳米岛修饰后, 器件的上述关键参数表现出较大的优势.

表 1 基于其他低维度高性能光电探测器重要参数比较

Table 1. Comparison of important parameters based on other low-dimension high-performance photodetectors.

Device structure	Bias voltage/V	EQE/%	R/(A·W^{-1})	I_p/I_d	D^*/Jones	Rise/decay time	Ref.
$CdS_{0.76}Se_{0.24}$ NBs	1	19.1	10.4 (674 nm)	816	—	1.62/4.70 ms	[23]
2D $CdS_{0.14}Se_{0.86}$ flaks	5	1.94×10^3	703 (450 nm)	23	3.41×10^{10}	39/39 ms	[50]
CdSe Nanotubes	1	—	76 (氙灯)	1.29×10^3	2.75×10^{10}	1.85/0.2 s	[51]
2D CdS flake	2	—	0.18 (Visible)	10^3	2.71×10^9	14/8 ms	[52]
CdSSe NBs	1	1.36×10^4	60.1 (550 nm)	1.24×10^3	2.16×10^{11}	41.1/41.5 ms	This work
Au NIS@CdSSe NBs	1	1.61×10^5	711.4 (550 nm)	6.70×10^3	2.29×10^{12}	22.6/23.0 ms	This work

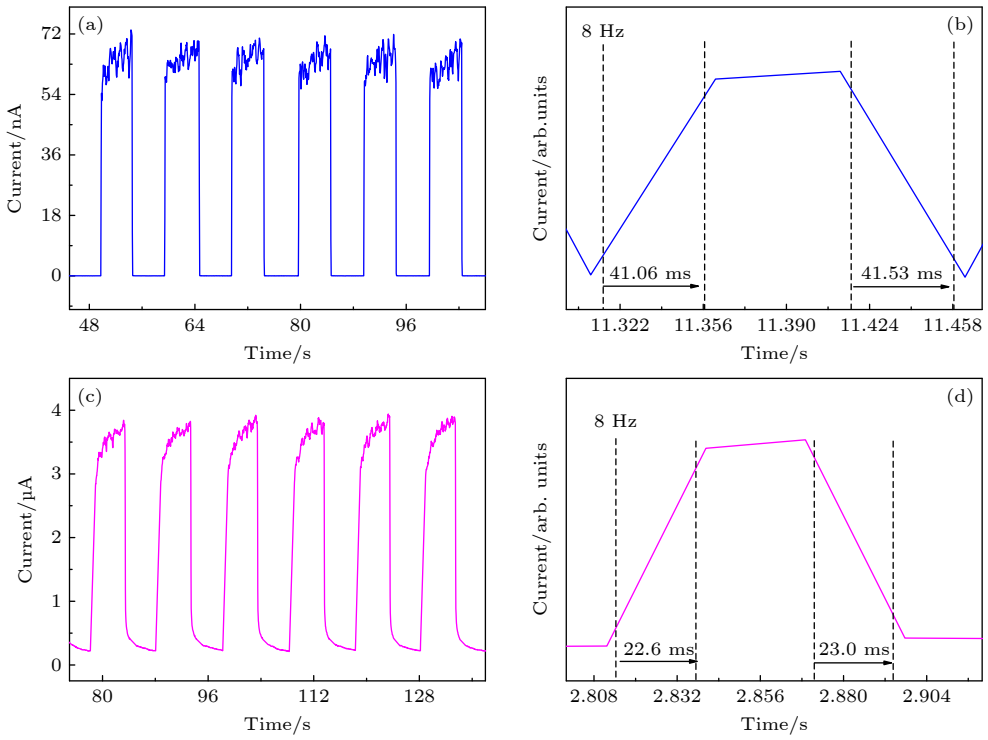

图 8 (a), (b) CdSSe 纳米带光电探测器在 550 nm 光功率密度为 0.697 mW/cm² 下的周期性 *I-t* 图以及单个 *I-t* 图; (c), (d) Au 纳米岛@CdSSe 纳米带光电探测器在 550 nm 光功率密度为 0.697 mW/cm² 下的周期性 *I-t* 图以及单个 *I-t* 图

Fig. 8. (a) and (b) Periodic *I-t* diagram and single *I-t* diagram of CdSSe nanobelt photodetector under 550 nm and optical power density of 0.697 mW/cm²; (c) and (d) the periodic *I-t* plots and individual *I-t* plots of the Au NIS@CdSSe nanobelt photodetector under 550 nm and optical power density of 0.697 mW/cm².

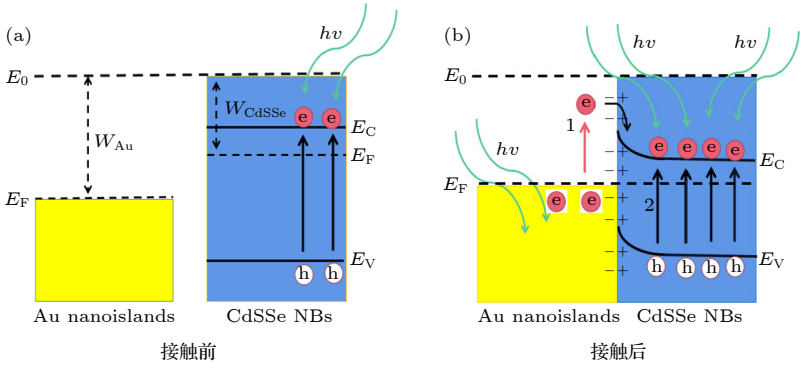

图 9 Au 纳米岛与 CdSSe 纳米带接触前后体系能带结构示意图 (a) 接触前 CdSSe 纳米带在光激发下电子跃迁图; (b) 接触后光激发下 Au 纳米岛@CdSSe 纳米带电子转移示意图; E_0 为真空能级、W_{Au} 和 W_{CdSSe} 为 Au 和 CdSSe 的功函数、E_V 和 E_C 为价带顶和导带底

Fig. 9. Band structure diagram of CdSSe nanoribbon before and after contact with Au NIS: (a) Electron transition diagram of pure CdSSe nanoribbon under photoexcitation; (b) schematic diagram of electron transfer of Au@CdSSe nanobelt under photoexcitation; E_0 is the vacuum energy level, W_{Au} and W_{CdSSe} are the work functions of Au and CdSSe, E_V and E_C are the valence band maximum and conduction band minimum, respectively.

为揭示 Au 纳米岛修饰 CdSSe 纳米带器件光电性能提升的微观物理机制, 进一步对材料的能带排列进行研究. 如图 9(a) 所示, 未接触时, 当入射光能量大于半导体带隙时, 半导体吸收能量, 价带上的电子被激发到导带上, 而空穴留在价带上, 半导体产生光电流. 金功函数为 5.1 eV, CdSe 和 CdS 的功函数分别为 4.2 eV[53] 和 4.18 eV[54], 而三元合金 CdSSe 是 CdSe 与 CdS 的混合物, 是 n 型半导体, 带隙介于 1.7—2.4 eV 之间, 故推测其功函数应比 Au 的功函数小. 当两者接触时, 费米能级的差异导致电子从 CdSSe 纳米带往 Au 纳米岛一则转移, 进而在界面处形成内建电场, 其方向从 CdSSe

纳米带指向金纳米岛, 同时导致 CdSSe 纳米带在靠近金纳米岛处能带向上弯曲, 图 9(b) 所示. 当光照时, 在 LSPR 共振激发下, Au 纳米岛中的电子获得足够的能量 (介于 $E_{\rm F}$—$E_{\rm F}$ + hv[55], 其中 $E_{\rm F}$ 表示费米能级, hv 表示光子能量), 使其能跃过肖特基势垒, 这些热电子被高于导带底的额外能级捕获、存储并弛豫到导带底, 进而实现从 Au 纳米岛到 CdSSe 纳米带之间的电子转移 (即热电子效应[36,56,57], 见路径 1), 同时, 界面处的内建电场也大大促进热电子由 Au 纳米岛到 CdSSe 纳米带之间的转移并抑制界面处载流子的复合. Au 与半导体界面处热电子的产生和转移可以有效地提高材料的光响应度, 使其超越其本征吸收特性. 之前报道的石墨烯[58]、硅[31]、硒[39]、MoS_2[38]、CdS[59] 与 Au 复合, 都很好地证明了这一点. 因此, 在共振波长下的 Au 纳米岛, 类似于光学天线去捕获能量大于半导体带隙的光, 增强 CdSSe 纳米带的光吸收, 从而进一步促进半导体纳米结构的光生电子-空穴对的产生, 导致产生较大的光电流[60]. 同时由于界面肖特基势垒的作用, 光生电子与空穴的复合被有效抑制, 使载流子的寿命相较于单一的 CdSSe 纳米带更长, 有助于提升光电流[61].

4 结 论

本文通过热蒸发法制备了单晶 $CdS_{0.42}Se_{0.58}$ 纳米带并采用 Au 纳米岛对其进行修饰. 研究结果发现, Au 纳米岛修饰后 $CdS_{0.42}Se_{0.58}$ 纳米带光电探测器的光开关比、R、EQE、D^*相比修饰前的器件分别提高了 5.4 倍、11.8 倍、11.8 倍和 10.6 倍, 上升/下降时间均缩短到原来的一半. 其主要原因是 Au 纳米岛产生 LSPR 效应, 该效应不仅增强了 CdSSe 纳米带对可见光的本征吸收, 而且促使 Au 纳米岛中的热电子转移到 CdSSe 纳米带. 增强的光吸收促进了体系光生电子-空穴对的产生, 同时由于界面肖特基势垒的作用, 光生电子与空穴的复合被有效抑制, 进而产生较大的光电流. 相比已报道的其他形貌的 CdSSe 探测器, Au 纳米岛修饰后 $CdS_{0.42}Se_{0.58}$ 纳米带光电探测器的光电性能表现出较大的优势, 这为制备低维高性能光电探测器提供了一种有效策略.

参考文献

[1] Fang X S, Bando Y, Liao M Y, Gautam U K, Zhi C Y, Dierre B, Liu B D, Zhai T Y, Sekiguchi T, Koide Y, Golberg D S 2009 *Adv. Mater.* **21** 2034

[2] An Q W, Meng X J 2016 *J. Mater. Sci-Mater. El.* **27** 11952

[3] Xu S, Qin Y, Xu C, Wei Y G, Yang R S, Wang Z L 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 366

[4] Zhai T Y, Li L, Ma Y, Liao M Y, Wang X, Fang X S, Yao J N, Bando Y, Golberg D 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 2986

[5] Hong Y J, Saroj R K, Park W I, Yi G C 2021 *Apl Mater.* **9** 060907

[6] Cao F R, Tian W, Gu B K, Ma Y L, Lu H, Li L 2017 *Nano Res.* **10** 2244

[7] Teng F, Zheng L X, Hu K, Chen H Y, Li Y M, Zhang Z M, Fang X S 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 8416

[8] Jiang Y, Zhang W J, Jie J S, Meng X M, Fan X, Lee S T 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 1795

[9] Li L, Wu P C, Fang X S, Zhai T Y, Dai L, Liao M Y, Koide Y, Wang H Q, Bando Y, Golberg D 2010 *Adv. Mater.* **22** 3161

[10] Fang X S, Zhai T Y, Gautam U K, Li L, Wu L M, Yoshio B, Golberg D 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 175

[11] Fang X S, Xiong S L, Zhai T Y, Bando Y, Liao M Y, Gautam U K, Koide Y, Zhang X, Qian Y T, Golberg D 2009 *Adv. Mater.* **21** 5016

[12] Chuo H X, Wang T Y, Zhang W G 2014 *J. Alloy. Compd.* **606** 231

[13] Peng M F, Wen Z, Shao M W, Sun X H 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 7521

[14] Hassanien A S, Akl A A 2016 *Superlattice. Microst.* **89** 153

[15] Liu Y K, Zapien J A, Shan Y Y, Geng C Y, Lee C S, Lee S T 2005 *Adv. Mater.* **17** 1372

[16] Rani T D, Tamilarasan K, Elangovan E, Leela S, Ramamurthi K, Thangaraj K, Himcinschi C Trenkmann I, Schulze S, Hietschold M, Liebig A, Salvan G, Zahn D R T 2015 *Superlattice. Microst.* **77** 325

[17] Perna G, Pagliara S, Capozzi V, Ambrico M, Ligonzo T 1999 *Thin Solid Films* **349** 220

[18] Ding C J, Lu T Q, Wazir N, Ma W F, Guo S, Xin Y, Li A, Liu R B, Zou B S 2021 *Acs Appl. Mater. Inter.* **13** 30959

[19] Guo S, Li Z S, Song G L, Zou B S, Wang X X, Liu R B 2015 *J. Alloy. Compd.* **649** 793

[20] Pan A L, Yang H, Yu R C, Zou B S 2006 *Nanotechnology* **17** 1083

[21] Liu H W, Lu J P, Yang Z Y, Teng J H, Ke L, Zhang X H, Tong L M, Sow C H 2016 *Sci. Rep-Uk.* **6** 27387

[22] Guo P F, Hu W, Zhang Q L, Zhuang X J, Zhu X L, Zhou H, Shan Z P, Xu J Y, Pan A L 2014 *Adv. Mater.* **26** 2844

[23] Li X M, Tan Q H, Feng X B, Wang Q J, Liu Y K 2018 *Nanoscale Res. Lett.* **13** 171

[24] Peng M F, Xie X K, Zheng H C, Wang Y J, Zhou Q Q, Yuan G T, Ma W L, Shao M W, Wen Z, Sun X H 2018 *Acs Appl. Mater. Inter.* **10** 43887

[25] Moger S N, Mahesha M G 2021 *J. Alloy. Compd.* **870** 159479

[26] Choi H, Lee J P, Ko S J, Jung J W, Park H, Yoo S, Park O, Jeong J R, Park S, Kim J Y 2013 *Nano Lett.* **13** 2204

[27] Halas N J 2010 *Nano Lett.* **10** 3816

[28] Liang Z Q, Sun J, Jiang Y Y, Jiang L, Chen X D 2014 *Plasmonics* **9** 859

[29] Guan Y D 2022 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [管昱多 2022 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]

[30] Li H C, Peng S, Qin K, Hong Q Q, Tan Q H, Zhang X J, Liu Y K, Lou J 2019 *Phys. Status Solidi A* **216** 23

[31] Nazirzadeh M A, Atar F B, Turgut B B, Okyay A K 2014 *Sci. Rep-Uk.* **4** 7103

[32] Tian H Y, Liu X, Liang Z Q, Qiu P Y, Qian X, Cui H Z, Tian J 2019 *J. Colloid Interf. Sci.* **557** 700
[33] Baek S W, Park G, Noh J, Cho C, Lee C H, Seo M K, Song H, Lee J Y 2014 *Acs Nano* **8** 3302
[34] Notarianni M, Vernon K, Chou A, Aljada M, Liu J Z, Motta N 2014 *Sol. Energy* **106** 23
[35] Liu Y, Huang W, Chen W J, Wang X W, Guo J X, Tian H, Zhang H N, Wang Y T, Yu B, Ren T L 2019 *Appl. Surf. Sci.* **481** 1127
[36] Huang J A, Luo L B 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701282
[37] Shi Z F, Li Y, Li S, Li X J, Wu D, Xu T T, Tian Y T, Chen Y S, Zhang Y T, Zhang B L 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1707031
[38] Wang W Y, Klots A, Prasai D, Yang Y M, Bolotin K L, Valentine J 2015 *Nano Lett.* **15** 7440
[39] Hu K, Chen H Y, Jiang M M, Teng F, Zheng L X, Fang X S 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 6641
[40] Lin Z M, Luo P Q, Zeng W, Lai H J, Xie W G, Deng W L, Luo Z 2020 *Opt. Mater.* **108** 110191
[41] Loutfy R O, Nag D S 1984 *Solar Energy Mater.* **11** 319
[42] Hossain M A, Jenning J R, Mathews N, Wang Q 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 7161
[43] Garcia L V, Mendivil M I, Guillen G G, Martinez J A A, Krishnan B, Avellaneda D, Castillo G A, Das Roy T K, Shaji S 2015 *Appl. Surf. Sci.* **336** 329
[44] Deng J P, Li L, Gou Y C, Fang J F, Feng R, Lei Y L, Song X H, Yang Z 2020 *Electrochimica Acta* **356** 136845
[45] Li C Y, Li W J, Cheng M M, Yang W Y, Tan Q H, Wang Q J, Liu Y K 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2100927
[46] Li W, Valentine J 2014 *Nano Lett.* **14** 3510
[47] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A 1966 *Phys. Status Solidi B* **15** 627
[48] Dong Y H, Xu L M, Zhao Y L, Wang S L, Song J Z, Zou Y S, Zeng H B 2021 *Adv. Mater. Interfaces* **8** 2002053
[49] Liu F C, Shimotani H, Shang H, Kanagasekaran T, Zolyomi V, Drummond N, Fal'ko V I, Tanigaki K 2014 *Acs Nano* **8** 752
[50] Xia J, Zhao Y X, Wang L, Li X Z, Gu Y Y, Cheng H Q, Meng X M 2017 *Nanoscale* **9** 13786
[51] An Q W, Meng X Q, Xiong K, Qiu Y L, Lin W H 2017 *J. Alloy. Compd.* **726** 214
[52] Jin B, Huang P, Zhang Q, Zhou X, Zhang X W, Li L, Su J W, Li H Q, Zhai T Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1800181
[53] Ye Y, Gan L, Dai L, Dai Y, Guo X F, Meng H, Yu B, Shi Z J, Shang K P, Qin G G 2011 *Nanoscale* **3** 1477
[54] Di T, Cheng B, Ho W, Yu J, Tang H 2019 *Appl. Surf. Sci.* **470** 196
[55] Avanesian T, Christopher P 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 28017
[56] Boerigter C, Aslam U, Linic S 2016 *Acs Nano* **10** 6108
[57] Wang H L, Wang F, Xu T F, Xia H, Xie R Z, Zhou X H, Ge X, Liu W W, Zhu Y C, Sun L X, Guo J X, Ye J F, Zubair M, Luo M, Yu C H, Sun D Y, Li T X, Zhuang Q D, Fu L, Hu W D, Lu W 2021 *Nano Lett.* **21** 7761
[58] Kumar A, Husale S, Srivastava A K, Dutta P K, Dhar A 2014 *Nanoscale* **6** 8192
[59] Sharma A, Kumar R, Bhattacharyya B, Husale S 2016 *Sci. Rep-Uk.* **6** 22939
[60] Li H C 2018 *M. S. Dissertation* (Kunming: Yunnan Normal University) (in Chinese) [李含春 2018 硕士学位论文 (昆明: 云南师范大学)]
[61] Zhang K, Luo T, Chen H R, Lou Z, Shen G Z 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 3330

High-performance photodetectors based on Au nanoislands decorated CdSSe nanobelt*

Zhao Ji-Yu [1)] Tan Qiu-Hong [1)2)3)†] Liu Lei [1)] Yang Wei-Ye [1)]
Wang Qian-Jin [1)2)3)‡] Liu Ying-Kai [1)2)3)]

1) (*College of Physics and Electronic Information, Yunnan Normal University, Kunming* 650500, *China*)

2) (*Yunnan Provincial Key Laboratory for Optoelectronic Information Technology, Yunnan Normal University, Kunming* 650500, *China*)

3) (*Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming* 650500, *China*)

(Received 21 October 2022; revised manuscript received 14 February 2023)

Abstract

Ternary alloy CdS_xSe_{1-x} has the physical properties of CdS and CdSe, and its band gap can be adjusted by changing the component ratio of the elements. The alloy has excellent photoelectric properties and has potential application in optoelectronic devices. Although one has made some research progress of the CdSSe-based photodetectors, their performances are still far from the commercial requirements, so how to improve the performance of the device is the focus of current research. In this work, a single crystal $CdS_{0.42}Se_{0.58}$ nanobelt device is first prepared by thermal evaporation. Under 550 nm illumination and 1 V bias, the ratio of photocurrent to dark current of the device is 1.24×10^3, the responsivity arrives at 60.1 A/W, and the external quantum efficiency reaches 1.36×10^4%, and the detectivity is 2.16×10^{11} Jones. Its rise time and fall time are about 41.1/41.5 ms, respectively. Secondly, after the CdSSe nanobelt is decorated by Au nanoislands, the optoelectronic performance of the device is significantly improved. Under 550 nm illumination and 1 V bias, the I_p/I_d ratio, responsivity, external quantum efficiency and detectivity of the device are increased by 5.4, 11.8, 11.8 and 10.6 times, respectively, and the rise time and fall time are both reduced to half of counterparts of single CdSSe nanobelt. Finally, the microscopic physical mechanism of the enhanced optoelectronic performance of the device is explained based on localized surface plasmon resonance of Au nanoislands. After the combination of gold nanoislands and CdSSe nanobelt, the difference in Fermi level between them results in the transfer of electrons from CdSSe nanobelt to Au nanoislands, thus forming an internal electric field at the interface, which is directed from CdSSe nanobelt to Au nanoislands. Under illumination, the electrons in the Au nanoislands acquire enough energy to jump over the Schottky barrier because of localized surface plasmon resonance. These photoexcited hot electrons are trapped and stored in extra energy levels above the conduction band minimum, and then are cooled down to the band edge, thus realizing the transfer of electrons from Au nanoislands to CdSSe nanobelt. Moreover, the internal electric field also greatly promotes the transfer of hot electrons from Au nanoislands to CdSSe nanobelt, and inhibits the recombination of carriers at the interface, resulting in large photocurrent. Our work provides an effective strategy for fabricating high-performance photodetectors without increasing the device area.

Keywords: CdSSe nanobelt, Au nanoisland, localized surface plasmon resonance, photodetector

PACS: 81.15.Gh, 85.60.Gz, 81.07.–b **DOI:** 10.7498/aps.72.20222021

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61564010, 11864046, 11764046) and the Basic Research Program of Yunnan Province, China (Grant Nos. 202001AT070064, 202101AT070124).

† Corresponding author. E-mail: tanqiuhong1@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: qjwang@xtu.edu.cn