

片上制备横向结构 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件

李江江 高志远 薛晓玮 李慧敏 邓军 崔碧峰 邹德恕

On-chip fabrication of lateral growth ZnO nanowire array UV sensor

Li Jiang-Jiang Gao Zhi-Yuan Xue Xiao-Wei Li Hui-Min Deng Jun Cui Bi-Feng Zou De-Shu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 118104 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.118104

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118104>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Se 和 MoSe₂ 纳米片的结构和发光性能

Structures and photoluminescence properties of Se and SeMo₂ nanoflakes

物理学报.2016, 65(3): 038102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.038102>

晶体相场法研究应力状态及晶体取向对微裂纹尖端扩展行为的影响

Study on the effect of stress state and crystal orientation on micro-crack tip propagation behavior in phase field crystal method

物理学报.2015, 64(17): 178102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.178102>

软模板纳米压印技术及其对共轭高分子的取向控制研究

Pattern transfer and molecular chain orientation modulation by soft template during the nanoimprint lithography

物理学报.2014, 63(22): 228104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.228104>

高温高压方法合成碳包覆 γ -Fe₂O₃ 纳米棒及其磁学性能

HPHT synthesis and magnetic property of γ -Fe₂O₃@C core-shell nanorods

物理学报.2014, 63(10): 108101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.108101>

粗晶和纳米晶 Sm₃Co 合金的制备及其性能研究

Preparation and properties of polycrystalline and nanocrystalline Sm₃Co alloys

物理学报.2014, 63(9): 098102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.098102>

片上制备横向结构ZnO纳米线阵列紫外探测器件*

李江江 高志远† 薛晓玮 李慧敏 邓军 崔碧峰 邹德恕

(北京工业大学微电子学院, 北京 100124)

(2016年2月5日收到; 2016年3月1日收到修改稿)

将纳米技术与传统的微电子工艺相结合, 片上制备了横向结构氧化锌 (ZnO) 纳米线阵列紫外探测器件, 纳米线由水热法直接自组织横向生长于叉指电极之间, 再除去斜向的多余纳米线, 其余工艺步骤与传统工艺相同. 分别尝试了铬 (Cr) 和金 (Au) 两种金属电极的器件结构: 由于 Cr 电极对其上纵向生长的纳米线有抑制作用, 导致横向生长纳米线长度可到达对侧电极, 光电响应方式为受表面氧离子吸附控制的光电导效应, 光电流大但增益低, 响应速度慢, 经二次电极加固, 纳米线根部与电极金属直接形成肖特基接触, 光电响应方式变为光伏效应, 增益和速度得到了极大改善; 由于 Au 电极对其上纵向生长的纳米线有催化作用, 导致溶质资源的竞争, 相同时间内横向生长的纳米线不能到达对侧, 而是交叉桥接, 但却形成了紫外光诱导的纳米线间势垒结高度调控机理, 得到的器件特性为最优, 在波长为 365 nm 的 20 mW/cm² 紫外光照下, 1 V 电压时暗电流为 10⁻⁹ A, 光增益可达 8 × 10⁵, 响应时间和恢复时间分别为 1.1 s 和 1.3 s.

关键词: 紫外探测器, ZnO 纳米线阵列, 横向生长, 光生载流子

PACS: 81.07.-b, 85.60.Bt

DOI: 10.7498/aps.65.118104

1 引言

ZnO 由于具有大的禁带宽度 ($E_g = 3.37$ eV), 在紫外光电探测器件方面具有较好的应用前景, 而纳米结构的 ZnO 还同时具有高的比表面积、尺寸效应等特性, 可以极大地提高光电流响应^[1,2]. 基于单根纳米线的紫外探测器在比较低的光照强度 (约 10 μW/cm²) 紫外光照射下光电导增益可高达 10⁸^[3]. 但是, 基于单根纳米线的器件光电流小, 在制备和测试过程中都需要昂贵的大型精密设备进行操作和测量, 不仅成本高, 且不利于大规模生产及系统集成^[4]. 因而, 基于纳米线阵列结构的探测器可大幅增加器件对紫外光的响应电流, 无需大型精密仪器对其电流进行测量, 减小了器件的体积和重量, 也显著降低了成本, 更加适用于物联网中多节点探测和强环境适应能力的需要^[5]. 传

统的 ZnO 纳米线阵列结构器件的制作大部分是基于垂直生长的 ZnO 纳米线阵列, 但是垂直结构的纳米器件不仅不能充分利用纳米线比表面积大的特点, 还存在纳米线之间绝缘物质填充、电极的制作、器件集成及大型面积制作等问题^[6-8], 因此横向水平结构的纳米线阵列器件是一个很好的解决方案.

近来, 有很多研究组利用纳米压印^[9,10]、介电泳等^[11,12]方法实现横向结构的纳米阵列紫外探测器, 但这种方法需要先将生长出来的纳米线挑出, 再放置在电极两端, 这容易使纳米线表面特性遭到破坏, 导致器件性能降低, 且工艺复杂, 无法利用微电子工艺实现大规模生产. 日本的研究组^[13]用高温化学气相沉积法直接在电极上侧向生长出纳米线, 并制备出横向桥式纳米线紫外探测器件, 但这种方法在制备过程中电极和衬底需要经过高温处

* 国家自然科学基金 (批准号: 11204009)、北京市自然科学基金 (批准号: 4142005) 和科研基地建设-科技创新平台-空气质量环境监测与大数据处理 (批准号: JJ002790201502) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zygao@bjut.edu.cn

理, 因而不适用于柔性衬底, 在实际应用中受到限制. 而文献 [14] 采用水热法于低温下在种子层的侧壁横向生长出 ZnO 纳米线, 并成功地用于纳米发电机的制作, 这一横向生长纳米线的方法解除了对衬底种类的限制, 且步骤简单, 成本低, 但该小组并未将这一横向结构用于紫外探测器的制作. 最近, Alenezi 等 [15] 抛开种子层, 在金 (Au) 电极上直接水热法生长出侧向的 ZnO 纳米线阵列, 利用桥接的纳米线与纳米线之间的势垒主导器件的导电沟道, 得到 10^5 的开关电流比和极快的响应时间 (90 ms) 和恢复时间 (210 ms), 这种方法虽然充分利用了纳米尺度的优势, 得到高效能的器件参数, 但高浓度的前驱液下器件中 Au 电极上全部覆盖了生长出的 ZnO 纳米线, 不利于后期器件的压焊与封装, 无法使器件产品化, 且由于 Au 上直接生长的纳米线均匀性和一致性较差, 因而不利于大规模生产成品率高的器件.

因此, 本文借鉴了上述研究的精华, 在采用文献 [14] 水热法横向生长 ZnO 纳米线的基础上, 将纳米技术与传统微电子工艺结合, 片上制备了横向结构的 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件, 并对器件进行了封装, 为以后进一步迈向产品化奠定了基础. 在研究中我们发现, 同种水热条件下, 不同金属电极层导致电极之间纳米线长度有所差别, 从而形成两种不同的器件导电机理, 我们对此进行了深入探索. 同时, 本文提出了去除器件中生长方向不平行于衬底的多余纳米线等的后处理工艺方法, 有

效地提高了器件的增益, 缩短了响应时间和恢复时间.

2 实验

首先, 将准备好的上面有一层 300 nm SiO_2 绝缘层的 Si 衬底, 依次用丙酮、乙醇和去离子水清洗, 采用传统的光刻工艺, 在衬底上制出器件的叉指结构图案, 如图 1 所示. 叉指电极的长度为 $370 \mu\text{m}$, 指宽为 $5 \mu\text{m}$, 指间距为 $5 \mu\text{m}$. 其次, 在有光刻胶图案的衬底上依次溅射 300 nm ZnO 作为种子层和一定厚度的金属, 在此我们选择金属铬 (Cr), 厚度为 50 nm; 溅射完成后, 采用剥离工艺将衬底上的光刻胶去掉, 留下上表面有金属层的 ZnO 层, 而 ZnO 只在图案的侧壁处暴露, 过程如图 1 所示. 然后, 采用水热法侧向生长 ZnO 纳米线, 前驱液为 2.5 mmol/L 的六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和六亚甲基四胺 (HMTA) 水溶液, 将图案化 ZnO 种子层和 Cr 层的 SiO_2/Si 衬底正面朝下悬浮其中, 放入恒温 80°C 的烘箱中, 保持 8 h 后, 更换新的前驱液继续生长 8 h. 最后, 纳米线生长完成后取出, 用去离子水冲洗干净, 静置空气中干燥. 为了去除器件上生长方向不平行于衬底的多余纳米线, 并增强纳米线与对面电极的接触, 也为保证后续的压焊与封装, 我们将上述制备出的器件进行套刻, 在 Cr 电极所在的位置上加厚金 (Au) 电极 (300 nm). 为了保证 Au 电极在器件上牢固附着, 在 Au 与 Cr 之间加

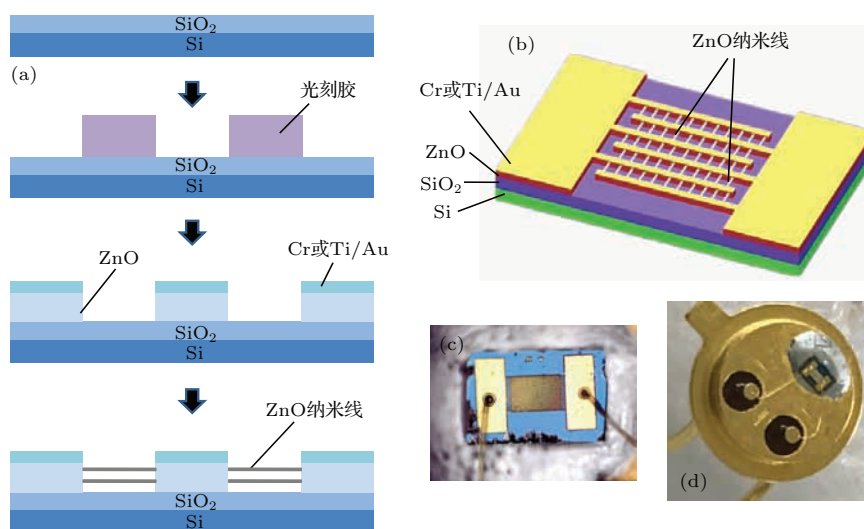


图 1 (网刊彩色) (a) 横向结构 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件的片上制备工艺步骤; (b) 器件结构示意图; (c), (d) 器件封装图

Fig. 1. (color online) (a) Schematic view of the processing steps of UV sensor based on lateral growth ZnO nanowire arrays; (b) schematic view of the device structure; (c), (d) the packing result.

入厚度为 50 nm 的 Ti, 这一过程也可同时去除多余的生长方向不平行于衬底的纳米线, 得到了 Cr 电极上加厚 Ti/Au 电极的横向结构 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件.

按照上述方法, 改变电极金属的种类, 用 Ti/Au 代替 Cr 作为电极层, 制备出用 Ti/Au 电极层做垂直衬底方向阻挡层的紫外探测器件, 在溅射 ZnO 层后溅射金属依次为 50 nm Ti 和 300 nm Au, 其余步骤一致. 由于 Au 与 ZnO 之间的附着力小, 为避免器件在长时间前驱液中浸泡导致边缘的 Au 电极脱落, 因此在 ZnO 种子层和 Au 之间引入一定厚度的 Ti 金属层. 在纳米线生长完成后, 得到 Ti/Au 电极横向结构 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件. 根据纳米线生长情况, 将 Ti/Au 电极横向结构 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件进行超声清洗, 去掉生长方向不平行于衬底的多余纳米线, 以避免这部分多余的纳米线遮挡紫外光, 提高器件的响应灵敏度. 最后将制备器件划片解理, 压焊封装在三极管座(型号为 TO46)上, 如图 1(c) 和图 1(d) 所示.

纳米线的形貌由 SU8020 扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEOL-2010 透射电子显微镜 (TEM) 表征, 器件的光响应测试由 Keithley4200 型的半导体表征系统测得, 紫外激发光源为 365 nm LED 紫外灯, 为保证测量结果的准确性, 测量时紫外灯与样品之间的距离均为 2 cm, 该处的紫外光强度为 20 mW/cm².

3 结果与讨论

3.1 ZnO 纳米线在电极间的横向生长

纳米线在电极下部的种子层侧壁沿横向以自组织方式^[14]长出, 图 2 为横向结构 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件的 SEM 图. 其中, 图 2(a)—(c) 与为 Cr 电极层的横向结构 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件整体和局部放大的 SEM 图, 图 2(g)—(i) 为 Ti/Au 电极层的横向结构 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件整体和局部放大的 SEM 图. 可见两种器件中 ZnO 纳米线从条状叉指电极下方的 ZnO 种子层侧壁横向长出, 虽取向不完全一致, 但都有超过 50% 的纳米线是平行于衬底的, 并且密度相对均匀, 排列相对整齐, 直径都在 50—200 nm, 长度上稍有

差别. 图 3 为单根横向生长 ZnO 纳米线的 TEM 图, 可以看出, 横向生长的 ZnO 纳米线结晶度很好, 未见层错和位错等缺陷. 图中的白色亮斑随样品位置移动而移动, 因此不是缺陷的衬度.

3.2 去纳米线处理

在器件的制作过程中, 电极的制作工艺将严重影响纳米线的生长方向, 如果通过光刻和剥离工艺没有做出非常陡直的台阶侧壁, 而是有一定角度的侧壁, 这样水热法生长的纳米线难以平行于衬底, 而是斜向上生长. 这样, 参与导电的纳米线将会很少, 导致器件无响应特性. 即使严格控制电极台面的工艺, 仍然会有部分纳米线不完全沿平行衬底的方向横向生长, 这部分多余的纳米线在器件中不仅不参与导电, 还会遮挡消耗紫外光, 影响增益和响应恢复时间. 因此, 为了提高器件特性必须将其去除. 对于 Cr 电极器件, 在制作二次加厚 Ti/Au 电极过程中的光刻、溅射、超声剥离工艺即可去除多余的纳米线, 如图 2(d) 所示, 叉指电极之间的纳米线数量减少了约 70%, 留下来的纳米线方向基本都平行于衬底. 而对于 Ti/Au 电极器件, 则直接进行超声清洗去除多余的纳米线, 如图 2(j) 所示, 去纳米线处理之后, 电极之间的纳米线减少约 50%, 并且 Ti/Au 电极侧壁上生长杂乱、方向不平行于衬底的纳米线全部脱落, 留下来的纳米线几乎全都平行于衬底. 需要指出的是, 过度地超声清洗器件可能会导致器件上的 ZnO 纳米线完全脱落, 所以超声清洗过程应严格控制超声的强度及时间, 保证超声清洗后所留下的纳米线与 ZnO 种子层接触牢固, 且生长方向都基本平行于衬底. 由上述实验结果可见, 即使纳米线被去除了大部分, 但并不影响器件尺度上纳米线阵列的均匀性和一致性, 这也正是我们选用大面积叉指电极结构的优点.

3.3 不同金属电极材料对 ZnO 纳米线横向生长及光电响应方式的影响

由于金属 Cr 和 Au 对其表面上 ZnO 纳米线的垂直生长分别起抑制和催化作用^[14,16], 两种不同金属电极会引起电极表面垂直衬底 ZnO 纳米线的生长情况有所差异, 进而对其横向的 ZnO 纳米线的

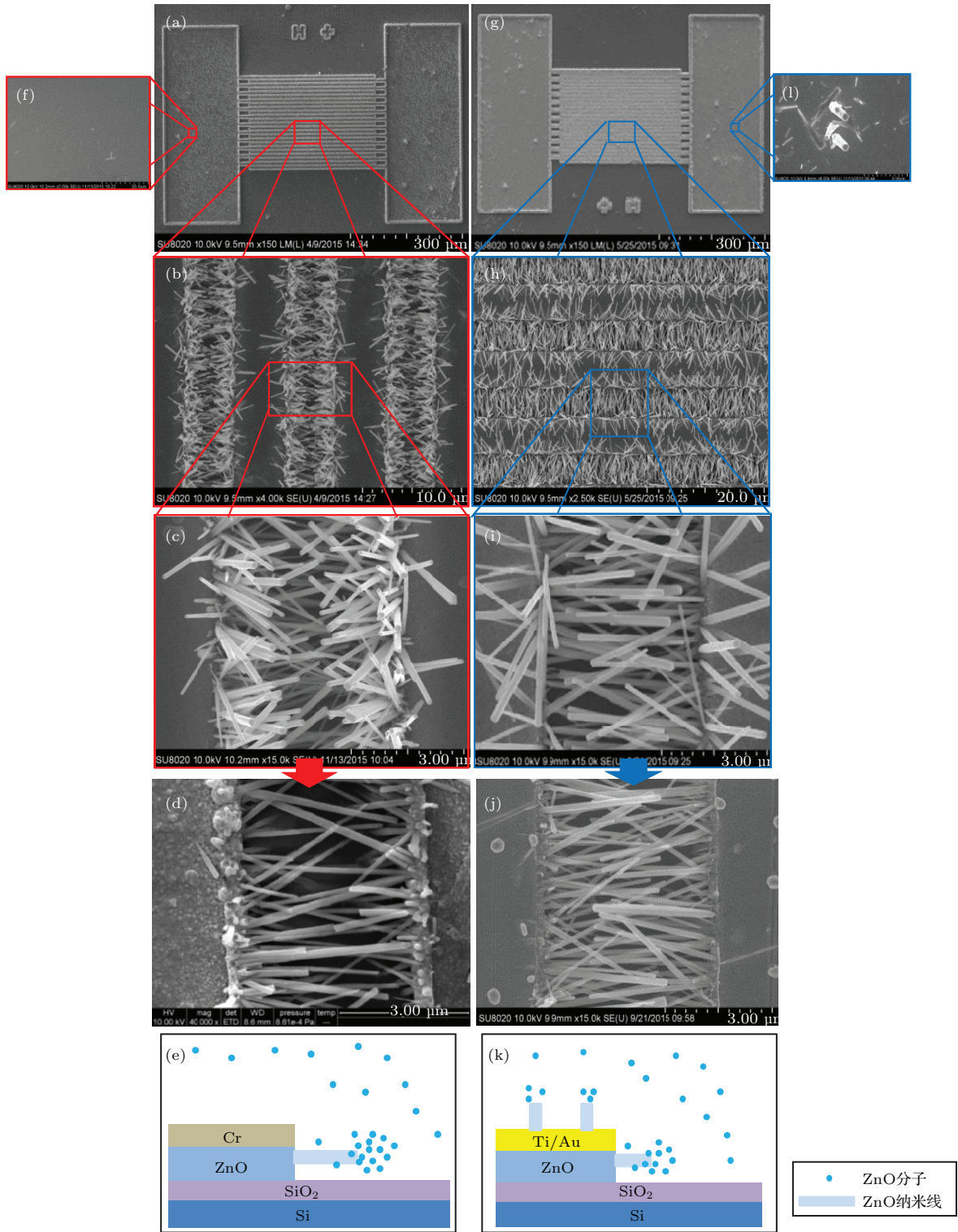


图2 (网刊彩色) 横向结构 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件的 SEM 图 (a)—(d) 和 (f) Cr 电极层; (g)—(j) 和 (l) Ti/Au 电极; 其中, (d) 和 (j) 分别为两种电极结构去掉多余纳米线后的结果, (f) 和 (l) 分别为两种结构的器件电极表面局部的 SEM 图片, (e) 为 Cr 电极结构纳米线阵列的生长方式示意图, (k) 为 Ti/Au 电极结构纳米线阵列的生长方式示意图

Fig. 2. (color online) SEM images of the UV sensor based on lateral ZnO nanowire arrays: (a)—(d) and (f) Cr as electrodes; (g)—(j) and (l) Ti/Au as electrodes; (d) and (j) are the results after taking off the inclined nanowire for the two electrode structure respectively, and (f) and (l) are the local SEM image of the surface of the electrodes for the two device structure respectively, (e) is the schematic view of the growth mechanism of nanowire arrays for Cr as electrode and (k) is that for Ti/Au as electrode.

生长产生影响. 因此, 由于Au的催化作用, Au电极表面易于垂直生长ZnO纳米线, 尽管在Au表面上生长ZnO纳米线不如在ZnO种子层上生长的茂盛, 但在表面垂直生长的ZnO纳米线和在侧壁横向生长的ZnO纳米线两者之间, 必然会出现对溶质资源的竞争现象, 从而影响Ti/Au电极侧壁横向生长ZnO纳米线的长度, 如图2(k)所示. 而Cr电极层表面则不会生成垂直于衬底的ZnO纳米线, 溶质资源全部用于横向的纳米线生长, 因而生成的纳米线较长, 如图2(e)所示.

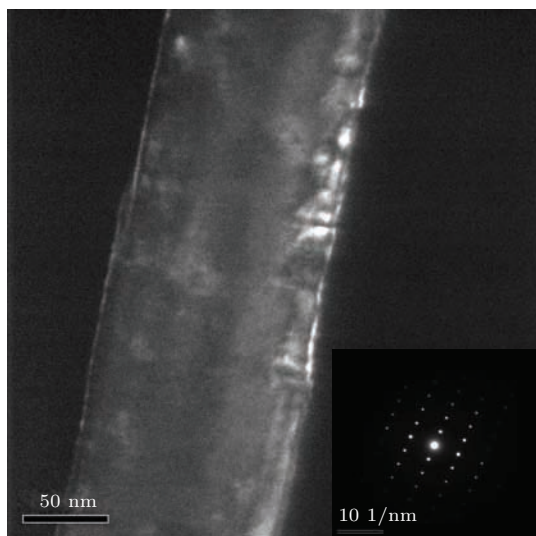


图3 单根横向生长的ZnO纳米线的TEM图(插图为其衍射斑)

Fig. 3. TEM image of a single ZnO Nanowire on the lateral growth arrays, inset is its diffraction pattern.

比较Cr电极层和Ti/Au电极层的横向结构ZnO纳米线阵列紫外探测器件的电极层表面上ZnO纳米线的生长情况, 可见在Au金属层表面垂直衬底生长的ZnO纳米线要比Cr金属层表面的多, 而Cr电极层表面只有前驱液中生成的纳米线落于其上, 如图2(f)和图2(l)所示. 因此, 比较图2(c)和图2(i), 可见Cr电极层的横向结构器件电极之间的ZnO纳米线更长一些. 这可从去纳米线之后器件的SEM图更清楚地看出, 如图2(d), Cr电极结构器件底层生长方向平行于衬底的纳米线可以直接从一侧电极直接延伸到另一侧电极, 与另一侧电极下的ZnO种子层形成导电接触, 在图2(c)中, 由于拍摄角度问题, 上层生长方向不平行于衬底的纳米线看起来不如底层的纳米线长, 但实际上和底层的纳米线长度相当. 相比之下, 相同生长时间, Ti/Au电极横向结构器件电极之间的ZnO纳米

线长度没有达到两个电极之间的距离, 一侧电极生长出的ZnO纳米线并未与另一侧电极下ZnO种子层形成接触, 而是与另一侧生长出的ZnO纳米线之间相互交叉桥接, 如图2(i)和图2(j)所示.

这种由电极金属材料不同所引发的生长方式的些许差异, 导致了两种不同金属电极层的横向结构器件在工作时的导电方式不同, 进而导致两种器件结构对紫外光的响应机理也出现明显不同, 如图4(a)和图4(d)所示. Cr电极横向结构ZnO纳米线阵列紫外探测器件中, 电极之间的纳米线两端同时与两侧电极下的种子层直接相接触形成导电通路. 在无紫外光照时, ZnO纳米线表面吸附空气中的氧气, 这些氧气分子俘获纳米线导带中的电子而形成氧离子(O^{-2}), 这一过程使得纳米线表面的电子处于耗尽状态, 而降低了导电性, 但纳米线内部仍存在导电沟道, 因而存在一定暗电流; 当紫外光照时, 纳米线中的电子空穴对分离, 表面吸附的 O^{-2} 俘获空穴被中和而离开纳米线, 因而增大了电导率, 形成光电流. 由于整个过程由纳米线表面氧气的吸附与脱附来决定的, 而这个过程比较缓慢, 一般衰减时间在50 s以上^[17], 因而器件的响应速度慢. 图4(b)为Cr电极器件在无紫外光和紫外光照射25 s时的*I-V*特性曲线的对数坐标曲线图, 小图为器件的*I-V*曲线的线性坐标图, 在1 V偏压下, Cr电极器件在黑暗条件下和紫外光照射25 s时的光电流分别为 2.2×10^{-4} A和 1.4×10^{-2} A, 增益为64. 图4(c)为器件的响应时间特性曲线, 可见, 随光照时间光电流不饱和会继续上升, 但上升幅度会减小. 去掉紫外光照后的恢复时间为51.9 s. 而Ti/Au电极横向结构ZnO纳米线阵列紫外探测器件中, 电极之间的纳米线与另一侧纳米线交叉桥接, 形成纳米线-纳米线有效势垒结, 电流对势垒微弱的变化非常敏感. 在无紫外光的情况下, 器件处于截止状态, 因而暗电流非常低; 当紫外光照时, 纳米线与纳米线之间桥接的势垒迅速降低, 形成导电回路, 这种通过紫外光诱导势垒高度来调制器件导电性的速度要比氧气扩散快得多^[15], 因而器件的增益与响应时间都明显优于Cr电极器件. 图4(e)为Ti/Au电极结构器件在无紫外光和紫外光照射25 s时的*I-V*特性曲线的对数坐标曲线图, 小图为器件的*I-V*曲线的线性坐标图, 在1 V偏压下, Ti/Au电极器件的暗电流为 6.3×10^{-6} A, 光电

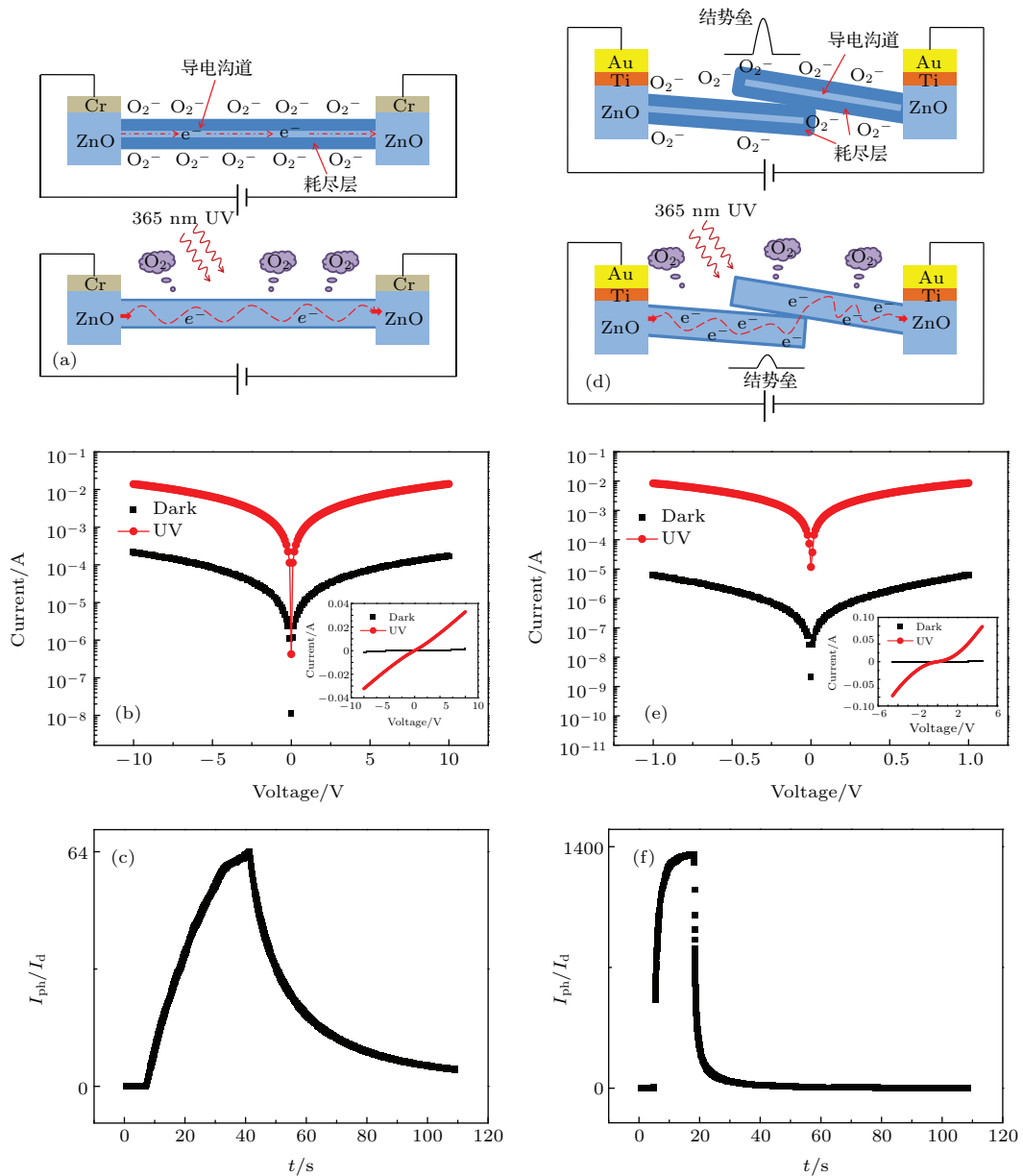


图4 (网刊彩色) 两种不同金属电极层器件的导电方式示意图及紫外光照的响应特性 Cr 电极器件的 (a) 光生载流子产生和运输方式示意图, (b) I - V 特性, 增益为 64, (c) 响应时间特性曲线, 光电流不饱和, 去掉紫外光照后的下降时间为 51.9 s; Ti/Au 电极器件的 (d) 导电方式示意图, (e) I - V 特性, 增益为 1350, (f) 响应时间特性曲线, 上升时间和下降时间分别为 3.3 s 和 3.4 s

Fig. 4. (color online) Schematic views of the different electron transport mechanisms for the two different electrode device structures and their corresponding device characteristics: for Cr electrode device (a) schematic diagram depicting the photo-induced carrier generation and the transport processes, (b) I - V curve, the gain is 64, and (c) response speed, the current does not reach saturated and the recovery time is 51.9 s after UV radiation; for Ti/Au electrode device (d) schematic view of the transport mechanism, (e) I - V curve, the gain is 1350, and (f) response speed, the respond time is 3.3 s and the recovery time is 3.4 s.

流为 8.3×10^{-3} A, 增益约为 1350. 图 4(f) 为器件的响应时间特性曲线, 响应时间和恢复时间分别为 3.3 s 和 3.4 s.

3.4 光电响应特性的进一步提高

上述 Cr 电极器件结构器件的紫外响应特性较差除了与光导电方式有关之外, 还与纳米线和对

面电极下种子层接触的牢固程度有关, 有部分长度较短的纳米线可能存在虚接触的问题, 因此, 我们对这一器件结构进行套刻, 制作了二次电极, 这一过程也同时去除了器件上生长方向不平行于衬底的多余纳米线. 为保证后续的压焊与封装, 选用 Ti/Au 作为加厚电极. 图 2(d) 中电极上凹凸不平的即为溅射的 Ti/Au 电极颗粒, 可见, 纳米线根部

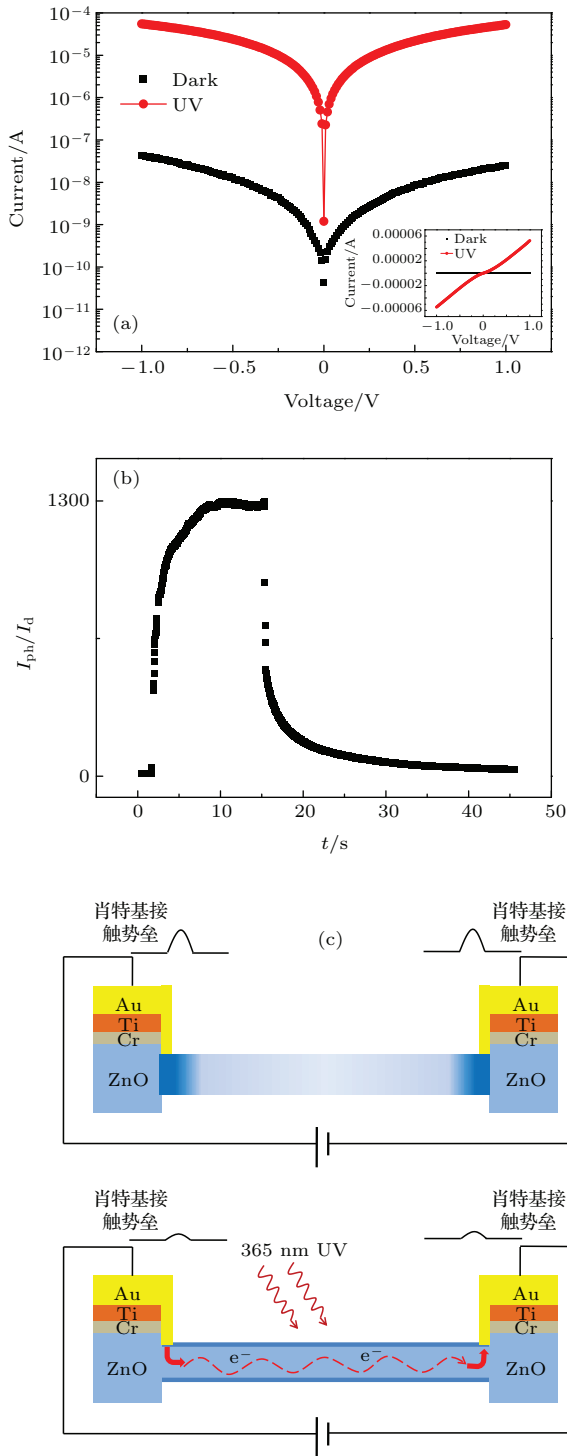


图5 (网刊彩色) Cr 电极结构器件加厚 Ti/Au 同时去掉多余纳米线之后的 (a) I - V 特性, 增益为 1300, (b) 响应时间, 上升和下降时间分别为 3.8 s 和 5.7 s, (c) 载流子产生和运输方式示意图

Fig. 5. (color online) Cr electrode device covered by Ti/Au electrode as the secondary electrode and after taking off the inclined nanowires: (a) I - V curve, the gain is 1300; (b) respond time curve, the respond time is 3.8 s and the recovery time is 5.7 s; (c) schematic diagram depicting the carrier generation and transport mechanism.

与电极有很好的接触. 器件的特性如图 5 所示, 在 1 V 电压下暗电流为 4.3×10^{-8} A, 与加厚前的器件相比较, 暗电流减小约了 5000 倍; 光电流为 5.6×10^{-5} A, 增益为 1300, 较未加厚 Ti/Au 电极的器件增益增大了约 20 倍; 响应和恢复时间分别为 3.8 s 和 5.7 s. 器件性能的显著提高是三方面因素的综合结果: 1) 纳米线根部与电极接触更加牢固; 2) 电极之间方向不一的多余纳米线去除之后, 并联在两个电极之间的导电纳米线数量减少, 暗电流减小, 同时横向生长的纳米线与紫外光的接触面积大大增加, 致使光生载流子数量也大幅增加; 3) 加厚部分的 Ti/Au 电极直接与 ZnO 纳米线根部接触形成肖特基接触, 这可由图 5(a) 的 I - V 曲线低电压区的非线性特性看出. 图 5(c) 给出了这一结构及其电子输运过程, 在紫外光照时, 光生载流子使得金半接触处半导体一侧的空间电荷区减薄, 势垒降低,

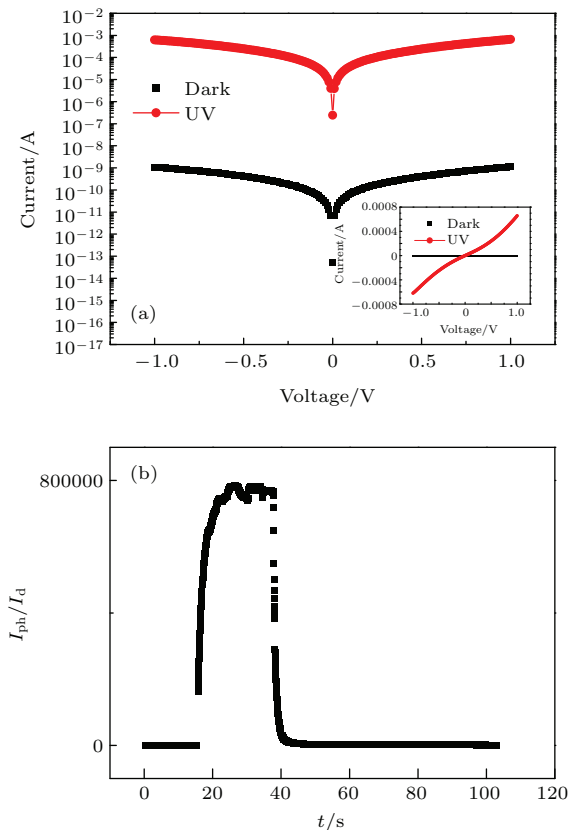


图6 (网刊彩色) Ti/Au 电极器件去掉多余纳米线之后, (a) I - V 特性, 增益为 8×10^5 , (b) 响应时间, 上升和下降时间分别为 1.1 s 和 1.3 s

Fig. 6. (color online) Ti/Au as electrode device after taking off inclined nanowires: (a) I - V curve, the gain is 8×10^5 ; (b) the respond time curve, the respond time is 1.1 s and the recovery time is 1.3 s.

电流流过, 这种光伏效应较光电导效应可以显著提高器件的响应速度. 需要指出的是, 图 5(a)肖特基的 I - V 特性图与图 4(e) 的 I - V 特性的物理本质不同, 后者纳米线的根部直接位于种子层, 流经纳米线的光电流通过种子层后进入金属电极, 而平面大面积的 ZnO 种子层与 Ti/Au 电极接触的电阻与纳米线本身的电阻相比可忽略, 可近似为欧姆接触, 因而图 4(e) I - V 特性的非线性区域是由纳米线与纳米线桥接的势垒所引起.

对于直接的 Ti/Au 电极横向结构 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件, 后期去纳米线处理之后, 器件对紫外光的响应方式不变, 但由于相互桥接的纳米线数量减少, 纳米线与纳米线间的有效势垒有所降低, 如图 6(a) 的插图所示. 由于去掉了斜向上的不参与导电却又遮挡紫外光的多余纳米线, 器件特性仍得到极大改善, 如图 6 所示: 1 V 偏压下, 暗电流降低至 10^{-9} A, 较去纳米线前降低了 10^3 ; 器件的光电流为 8×10^{-4} A, 增益达 8×10^5 , 响应时间和恢复时间分别为 1.1 s 和 1.3 s.

4 结 论

本文是对纳米技术与微电子工艺兼容方式的一个初步探索, 通过比较两种电极结构, 三种不同光电响应方式的横向 ZnO 纳米线阵列紫外探测器件, 我们认为:

1) 在传统微电子加工工艺中, 引入纳米技术的纳米线生长方式, 工艺上是简单可操作的, 纳米线可直接通过水热法在低温下生长于传统工艺制备的电极之间, 且接触稳固, 制备的器件可以沿传统工艺继续进行包括二次套刻在内的磨片切片封装等操作;

2) 适用于微电子工艺的纳米材料的制备方式适宜选自组织生长方式, 这可以避免单根纳米材料需要大型精密设备进行原位操作, 也可保证纳米材料的优良性能, 且方式直接, 步骤简单, 自组织生长得到的纳米线阵列局部存在差异, 但在传统电极大面积范围具有统计的均匀性和一致性;

3) 可以对直接生长于传统电极两端的纳米线其进行其他后处理操作以提高其性能, 纳米线经过超声, 甚至二次光刻剥离等工艺仍可存留, 且器件性能得到了显著提高;

4) 在结合纳米线生长工艺之后, 由于电极材料不同引起的生长方式的些许差异, 最终会导致器件

光电响应方式的显著差异, 这提示我们, 在传统微电子工艺基础上引入纳米技术的方式是可行的, 但工艺步骤的些许偏差, 将会带来结果的重大差异, 这需要对工艺步骤进行精细研究和不断调试.

目前我们得到最优的数据结果, 是电极间纳米线通过桥接的方式进行光电响应, 1 V 偏压下器件的暗电流为 10^{-9} A, 光电流为 8×10^{-4} A, 增益达 8×10^5 , 上升和下降时间分别为 1.1 s 和 1.3 s, 这仍可进一步提高; 而纳米线利用表面效应进行光电响应, 如何进行钝化, 是今后工作中需要解决的问题.

参考文献

- [1] 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]
- [2] Lang Y, Gao H, Jiang W, Xu L L, Hou H T 2012 *Sens. Actuators A* **174** 43
- [3] 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
- [4] Zhou J, Gu Y, Hu Y, Mai W J, Yeh P H, Bao G, Sood A K, Polla D L, Wang Z L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 191103
- [5] Bai S 2014 *Ph. D. Dissertation* (Lanzhou: Lanzhou University) (in Chinese) [白所 2014 博士学位论文 (兰州: 兰州大学)]
- [6] Konenkamp R, Word R C, Schlegel C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6004
- [7] Sun X W, Huang J Z, Wang J X, Xu Z 2008 *Nano Lett.* **8** 1219
- [8] Park W I, Yi G C 2004 *Adv. Mater.* **16** 87
- [9] Bai S, Wu W, Qin Y, Cui N Y, Bayerl D J, Wang X D 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 4464
- [10] Wu W, Bai S, Cui N, Ma F, Wei Z Y, Qin Y, Xie E Q 2010 *Sci. Adv. Mater.* **2** 402
- [11] Kang J, Myung S, Kim B, Dong J, Kim G T, Hong S 2008 *Nano Technol.* **19** 0953039
- [12] Dong L F, Bush J, Chirayos V, Solanki R, Jiao J, One Y, Conley Jr J F, Ulrich B D 2005 *Nano Lett.* **5** 2112
- [13] Li Y, Della Valle F, Simonnet M, Yamada L, Delaunay J J 2009 *Nano Technol.* **20** 0455014
- [14] Qin Y, Yang R, Wang Z L 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 18734
- [15] Alenezi M R, Henley S J, Silva S R P 2015 *Sci. Rep.* **5** 8516
- [16] Wang X D, Summers C J, Wang Z L 2004 *Nano Lett.* **4** 423
- [17] Liu N, Fang G, Zeng W, Long H, Fan X, Yuan L Y, Zou X, Liu Y P, Zhao X Z 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 8575

On-chip fabrication of lateral growth ZnO nanowire array UV sensor*

Li Jiang-Jiang Gao Zhi-Yuan[†] Xue Xiao-Wei Li Hui-Min Deng Jun
Cui Bi-Feng Zou De-Shu

(Institute of Opto-Electronics, Peking University, Beijing 100124, China)

(Received 5 February 2016; revised manuscript received 1 March 2016)

Abstract

In this paper, we integrate nano technology into traditional microelectronic processing, and develop an on-chip UV sensor based on lateral growth ZnO nanowire arrays. Traditional procedures are used to fabricate the interdigital electrodes, and ZnO nanowires are self-organized and grown between electrodes laterally by hydrothermal method. Additional inclined nanowires are removed during the post-processing procedures, such as ultrasound cleansing and electrode reinforcement. Two kinds of electrode structures are applied, i.e. , Cr and Au. For the Cr electrode device structure, because Cr will restrain nanowires from growing vertically on its top, the laterally grown nanowire is long enough to reach the other side of the electrode. The corresponding photoelectric response mechanism is photoconduction controlled by surface oxide ion adsorption. Although the photocurrent is large, the gain is low, and the response speed is slow. Under the UV radiations of 20 mW/cm² and of 365 nm in wavelength, the dark current is 2.2×10^{-4} A with 1 V bias voltage, the gain is up to 64, the photocurrent cannot reach saturation after 25 s, and the recovery time is 51.9 s. A secondary electrode can be fabricated after growing the nanowire arrays to reinforce the connection between the electrode and the ends of the nanowires. However, the direct contact between metal and semiconductor will form a Schottky contact. The photoelectric response mechanism is then changed to photovoltaic effect, which can greatly improve the gain and response speed. Under UV radiations of 20 mW/cm² and of 365 nm in wavelength, the dark current is 4.3×10^{-8} A with 1 V bias voltage, the gain is up to 1300, the respond time is 3.8 s, and the recovery time is 5.7 s. For the Au electrode device structure, because Au is catalysis for ZnO nanowire growth, nanowires grown in lateral direction will compete with those grown in vertical direction, and hence the laterally grown nanowires are not long enough to reach the other side of the electrode. Nanowires grown from two sides of the electrodes will meet each other and form a bridging junction, however, this will turn the photoconduction mechanism from surface ion controlled into a bridging junction controlled, which yields the best device performance. Before removing the inclined nanowires by ultrasound cleansing, under UV radiations of 20 mW/cm² and of 365 nm in wavelength, the dark current is 8.3×10^{-3} A with 1 V bias voltage, the gain is up to 1350, the respond time is 3.3 s, and the recovery time is 3.4 s. After removing the inclined nanowires, under UV radiations of 20 mW/cm² and of 365 nm in wavelength, the dark current is 10^{-9} A with 1 V bias voltage, the gain is up to 8×10^5 , the respond time is 1.1 s, and the recovery time is 1.3 s.

Keywords: UV sensor, ZnO nanowire arrays, lateral growth, photo induced current

PACS: 81.07.-b, 85.60.Bt

DOI: 10.7498/aps.65.118104

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204009), the Beijing Municipal Natural Science Foundation, China (Grant No. 4142005), and the Research Base Construction-Science and Technology Innovation Platform-Environmental Air Quality Monitoring and Big Data Processing, China (Grant No. JJ002790201502).

[†] Corresponding author. E-mail: zygao@bjut.edu.cn