

ZnO 纳米线紫外探测器的制备和快速响应性能的研究*

宋志明¹⁾²⁾ 赵东旭^{1)†} 郭振¹⁾ 李炳辉¹⁾ 张振中¹⁾ 申德振¹⁾

1) (中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态物理重点实验室, 长春 130033)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2011年6月17日收到; 2011年7月1日收到修改稿)

一维 ZnO 纳米结构由于具有比表面积大、室温下具有大激子结合能等特点而受到广泛关注. 但是如何实现纳米结构的器件一直是目前研究的一个挑战. 文章通过水热方法, 在玻璃衬底上实现了 ZnO 纳米线横向生长, 并制备出基于 ZnO 纳米线的金属-半导体-金属紫外探测器. 测量结果显示器件在 365 nm 处探测器的响应度达到 5 A/W, 并且制备的探测器在空气中对紫外光照具有快速的响应, 其上升时间约 4 s, 下降时间约 5 s, 这与 ZnO 纳米线中的氧空位吸附和脱附水分子相关.

关键词: ZnO 纳米线, 水热反应, 上升时间和下降时间, 水分子

PACS: 29.40.-n, 78.55.ET, 78.67.Uh, 81.07.Gf

1 引言

ZnO 是一种宽禁带的半导体材料, 在紫外发光二极管^[1]、激光二极管^[2]、探测器^[3]等方面具有重要的应用前景. 同其他材料相比, ZnO 具有丰富多彩的纳米结构^[4,5], 而且一维的 ZnO 纳米结构具有比表面积大、单晶结构的特点, 因此一维纳米结构成为构造新型纳米光电器件的构筑单元. 在紫外光照射下, ZnO 纳米线的紫外光电导增益可以达到 10^8 ^[6], 这使得 ZnO 纳米线在紫外探测器制作方面具有突出的优点. 但目前影响 ZnO 紫外探测器存在的一个问题就是响应时间一般很长^[7,8], Jha 等^[7]所做的 ZnO 异质结晶体管的响应时间在 50 s 以上, 较长的响应时间必然会使探测器的应用受到限制. 另外, 由于纳米线的尺寸较小, 一维纳米结构器件的设计和制作是一个很大的挑战. 目前制作纳米器件主要采用 pick and place 的方法, 但此种方法工艺复杂^[9,10], 阻碍了大规模一维纳米结构探测器的发展.

针对这个问题, 本论文探索了 ZnO 纳米线的横向生长方法, 在玻璃衬底上通过低温水热方法制备出基于 ZnO 纳米线的金属-半导体-金属 (MSM)

结构紫外探测器^[11], 并发现器件在空气中紫外响应的上升时间和下降时间都在 5 s 内, 这种快速响应特性是由纳米线中氧空位与空气中的水分子相互作用导致^[12,13].

2 实验

首先采用磁控溅射方法在玻璃衬底上生长一层 150 nm 厚的 ZnO 籽晶层; 其次采用传统的光刻工艺和 lift-off 方法在籽晶层上制备出梳状金电极, 同时采用湿法刻蚀, 把 ZnO 籽晶层也制成梳状, 结构如图 1 所示. 梳状电极的长度是 2.5 mm, 指宽是 5 μm , 指间距是 5 μm , 整个电极的面积是 1 cm \times 1 cm. 纳米线的生长采用水热法, 原料为 1 mmol/L 六水硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和六次甲基四氨 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), 水热反应釜在 90 $^\circ\text{C}$ 加热 8 h.

样品形貌采用日立 S4800 场发射扫描电镜 (FESEM) 观测, 光致发光 (PL) 测量采用 He-Cd 激光器 (325 nm) 作激发源. 器件的 I - V 特性和上升时间和下降时间采用 Keithley 2611 电源仪测试. 所有测试都在室温下进行.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB302006) 资助的课题.

† E-mail: dxzhao2000@yahoo.com.cn

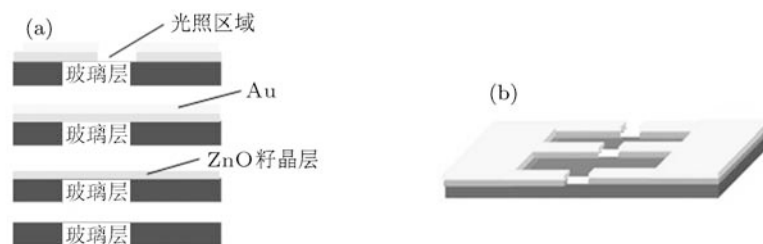


图1 (a) 光刻工艺的过程; (b) 器件示意图

3 结果和讨论

图2 是不同生长时间样品的 SEM 图片, 随着水热法生长时间的增加电极之间的纳米线也在逐渐长长. 水热方法生长 8 h 后, 纳米线可以连接在一起. 从图3 所示的光致发光光谱中, 可以看出经过 8 h 生长的纳米线在 380 nm 处有一个较强

的紫外发光峰, 发光峰的半高宽只有 21 nm, 而可见光区 500 nm 左右也存在一个微弱的发光峰. 通常认为, 紫外发光是与 ZnO 带边激子的辐射复合相关^[14], 而可见区发光表明水热制备的 ZnO 存在一定的氧空位等缺陷^[15,16]. 透射电镜 (TEM) 图也说明水热制备的 ZnO 纳米线存在一些缺陷.

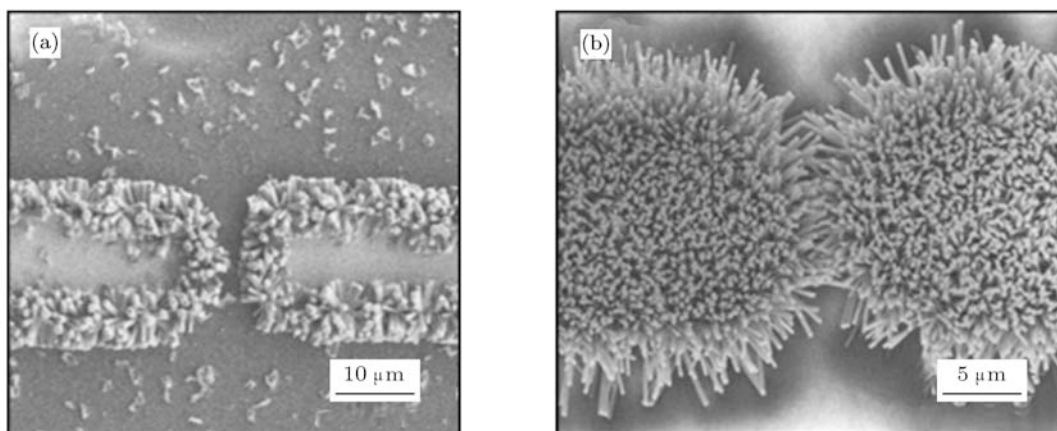


图2 不同的反应时间中 ZnO 纳米线的电镜图 (a) 反应 4 h; (b) 反应 8 h

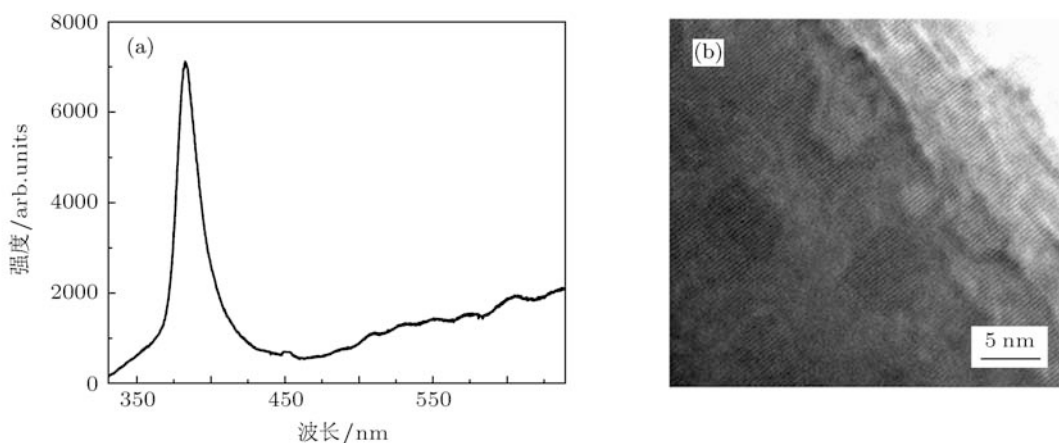


图3 (a) 生长的 ZnO 纳米线的室温下 PL 谱; (b) 生长 ZnO 纳米线的 TEM 图

图 4 给出了 ZnO 纳米线 MSM 器件在黑暗和紫外光照 (365 nm 的汞灯) 下的 $I-V$ 曲线. 从图中可以看出电极与纳米线之间是 Ohm 接触, 并能够推算出光照条件下器件的电阻是 $2.03 \times 10^4 \Omega$, 而在黑暗的条件下器件的电阻是 $1.58 \times 10^6 \Omega$, 黑暗和光照的条件下电阻值之比在 10^2 量级. 并且在 20 V 时, 光增益达到大约 100 倍. 根据公式, $R = q\eta\lambda g/hc$, 其中 R 为响应度 (A/W), g 为光增益, λ 为光的波长 (nm), h 为 Planck 常数 (J/s), c 为光在真空中的速度 (m/s), η 为量子效率, q 为电子电荷 (C). 因此较高的光电导增益必然会导致较大的响应度 [17], 在实验中测得在 365 nm 的响应度大约为 5 A/W.

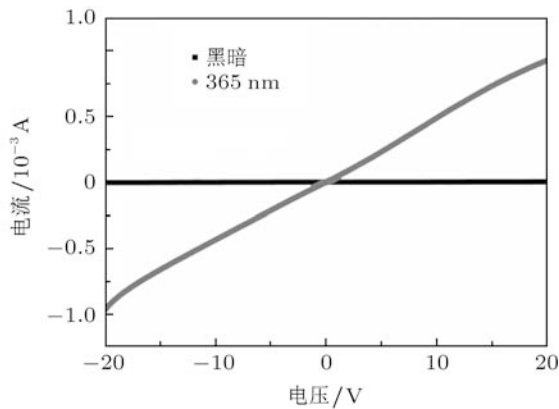


图 4 器件分别在黑暗和 365 nm 光照情况下的 $I-V$ 图

图 5(a) 显示了在紫外灯 (365 nm) 开关的情况下器件电流随时间的变化情况, 图 5(b) 显示了在 0—12 s 内电流的 \ln 图与时间 t 的关系, 施加电压为 20 V. 在紫外灯打开的时候, 光电流急剧增加, 增加幅度大约是暗电流的 100 倍, 电流的上升时间大约为 4 s, 较快的上升时间是与光照快速产生大量电子和空穴相关; 紫外灯关闭时, 光电流的下降时间大约为 5 s. 通常氧气吸附造成的衰减都在 50 s 以上 [7], 因此实验室得到的较快的下降时间是受到大气中的水蒸气分子的影响 [18]. 一方面, 水蒸气分子可同时捕获 ZnO 中的电子和空穴 [13], 而氧气分子只能捕获电子, 因此在光照停止后 ZnO 纳米线上的水分子俘获的电子和空穴复合而更快地减小 ZnO 的电导率; 另一方面, 水蒸气分子要比氧分子更容易通过化学吸附与 ZnO 中的氧空位结合而使 ZnO 中的自由载流子减少 (水分子与氧空位只需要通过一个键就能结合在一起, 而氧气分子需要两个键与之结合) [18]. 在试验中, 通过 PL 图和 TEM 图已经发现在 ZnO 纳米线中有一定的氧空位缺陷, 而这些缺陷会提高 ZnO 纳米线的氧空位与水蒸气分子结

合的概率. 当关闭紫外灯时, 在较快的 a 衰减过程, 根据公式 $I_1(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right)$, 其中 $I_0(t=0) = 1.4 \times 10^{-4}$ A, 从 \ln 图中可以看出下降时间 $\tau_a \approx 1$ s, 这是由于 ZnO 中大量的电子和空穴相结合而使电流迅速变小导致, 而在第二个衰减过程 b 中, 根据公式 $I_2(t) = I_1(t)(t \approx 1\text{ s}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_b}\right)$, 从 \ln 图中可以看出 $\tau_b \approx 3.5$ s, 这是由于 ZnO 表面的氧空位吸附的水分子中电子和空穴快速结合而导致电导率变小的缘故, 这个过程要远远快于 O_2 的吸附所造成的影响. 如此快速的响应时间为以后制备快速传感器提供了可能.

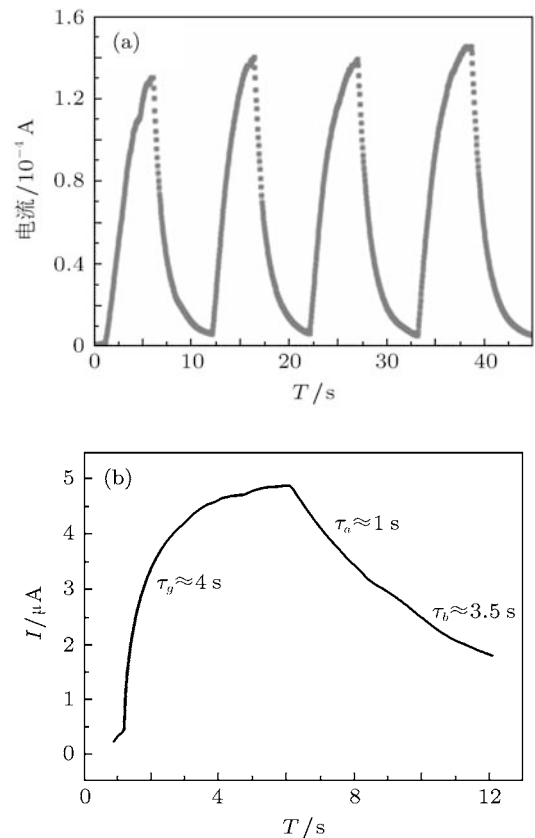


图 5 (a) 365 nm 的间隔光照下, 光电流的变化情况; (b) 0—12 s 内电流的 \ln 图与时间 t 的关系

4 结论

本文采用低温 (90 °C) 水热生长方法实现了 ZnO 纳米线的横向生长, 并进而制备出 ZnO 纳米线金属-半导体-金属 MSM 结构紫外探测器. 由于具有较高的光电导增益, ZnO 纳米线紫外探测器在 365 nm 处显示出较大的响应度, 并且研究发现探测器的响应时间都在 10 s 以内, 如此快的响应时间是与 ZnO 纳米线吸附和脱附空气中的水分子相关.

- [1] 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]
- [2] Liu R B, Zou B S 2011 *Chin. Phys. B* **20** 047104
- [3] Das S N, Moon K J, Kar J P, Choi J H, Xiong J J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 022103
- [4] 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
- [5] Jang E S, Won J H, Kim Y W, Chen X Y, Choy J H 2010 *Cryst. Eng. Comm.* **12** 3467
- [6] 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
- [7] 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
- [8] Bera A, Basak D 2009 *Appl. Mater.* **1** 2006
- [9] Zhou J, Gu Y, Hu Y, Mai W, Yeh P, Bao G, Sood A K, Polla D L, Wang Z L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 191103
- [10] Liu N S, Fang G J 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 8575
- [11] 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
- [12] 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
- [13] Li Y, Valle F D, Simonnet M, Yamada I, Delaunay J J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 023110
- [14] 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]
- [15] Chen K J, Hung F Y, Chang S J, Young S J 2009 *J. Alloys and Compounds* **479** 674
- [16] Fang F, Zhao D X, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z, Wang X H 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 12477
- [17] Liu K W, Ma J G, Zhang J Y, Lu Y M, Jiang D Y, Li B H, Zhao D X, Zhang Z Z, Yao B, Shen D Z 2007 *Solid-State Electronics* **51** 757
- [18] Law J B K, Thong J T L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 133114

Fabrication and fast photoresponse properties of ZnO nanowires photodetectors*

Song Zhi-Ming¹⁾²⁾ Zhao Dong-Xu^{1)†} Guo Zhen¹⁾ Li Bin-Hui¹⁾
Zhang Zhen-Zhong¹⁾ Shen De-Zhen¹⁾

1) (Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

2) (Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 17 June 2011; revised manuscript received 1 July 2011)

Abstract

One-dimensional ZnO nanostructure is especially attractive because of its unique properties such as high surface-to-volume ratio and a large exciton binding energy, but how to put it into a device is still a challenge. In this article, we show that a novel lateral metal-semiconductor-metal ultraviolet detector composed of ZnO nanowires is fabricated on glass substrate by a single-step hydrothermal approach. The fabricated photodetector demonstrates that the response to UV illumination in air is fast, the rise time is about 4 s, and the fall time is about 5 s, which could be attributed to the fact that the adsorption and the desorption of water molecules in the air onto oxygen vacancy of the nanowire significantly influence the photoresponse.

Keywords: ZnO nanowires, hydrothermal reaction, the rise time and fall time, water molecules

PACS: 2940.-n, 78.55.ET, 78.67.Uh, 81.07.Gf

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB302006).

† E-mail: dxzhao2000@yahoo.com.cn