

文章编号: 1000-7032(2011)08-0844-04

退火处理对 ZnO 纳米线紫外探测器性能的改善

郭 亮^{1,2}, 赵东旭^{1*}, 张振中¹, 李炳辉¹, 张吉英¹, 申德振¹

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

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 通过介电泳方法定向排列了 ZnO 纳米线, 制作了自组装有序的纳米线紫外探测器。为了适合在金叉指电极上排列, 用水热方法设计生长了超长的 ZnO 纳米线, 并通过 700 °C 的热退火处理, 使得可利用的表面缺陷增多。通过研究器件的光致发光光谱和光响应, 发现光-暗电流比和响应恢复时间有显著提高, 并分析了其中可能的机理。

关 键 词: ZnO 纳米线; 介电泳; 纳米器件; 紫外探测器

中图分类号: O472.8

PACS: 78.60.Gz

PACC: 2940P

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20113208.0844

1 引 言

紫外探测器是一种重要的光电器件, 在军事、民用方面有着广泛的应用。近年来, 直接带隙的宽禁带半导体材料 ZnO (室温 $E_g = 3.37$ eV) 成为人们研究紫外探测器的热点之一^[1-4]。n 型 ZnO 材料具有大的迁移率, 同时 ZnO 纳米结构具有较好的单晶质量和大的比表面积, 利用其制备的紫外探测器具有高的内量子效率^[5-8]。然而一般制作纳米线器件需要精密而昂贵的实验设备, 这不利于实现大范围的广泛应用。关于多根自组装纳米线器件的报道并不多, 2009 年日本东京大学用气相沉积的方法直接在电极上生长 ZnO 纳米线制作了紫外探测器^[9]。但是这种方法的可控性并不好。而介电泳方法则是一种简单、可控的方法。

本文通过简单的水热方法, 设计生长超长的 ZnO 纳米线, 然后用介电泳方法定向排列 ZnO 纳米线, 制作出了自组装有序的纳米线紫外探测器。通过热退火处理, 增加表面缺陷, 提高器件的光-暗电流比值, 加快了紫外光响应的恢复时间。

2 实 验

本实验采用的所有试剂均为分析纯。超长

ZnO 纳米线的生长^[10]是将一定量等摩尔比的乙酸锌和六次甲基四胺溶解于去离子水中, 搅拌均匀形成浓度为 0.01 mol/L 的反应溶液, 然后再将通过磁控溅射生长了 ZnO 籽晶的硅衬底倒置放入装有 15 mL 反应溶液的水热反应釜中。随后将反应釜放入烘箱中, 温度维持在 90 °C, 持续 24 h。为了生长超长的 ZnO 纳米线, 重复 3 次上述生长过程。退火样品是在 700 °C 的空气中退火 1 h 得到的。然后将原生样品和退火处理的 ZnO 纳米线样品分别用超声均匀分散在乙醇溶液中。

用介电泳方法排列 ZnO 纳米线是在传统的光刻金叉指电极上排列的。其中金叉指电极指长为 500 μm , 指宽为 6 μm , 指间距为 6 μm 。介电泳排列使用高频信号发生器在电极两端产生高频信号, 其中峰-峰电压为 15 V, 频率为 10 MHz。然后在电极上滴加上述适量的 ZnO 纳米线溶液。维持 5 min, 切断电源。用乙醇冲洗后烘干, 即制作完成了纳米紫外探测器。

样品的形貌测试使用的是场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi S-4800)。XRD 谱测试用的是日本理光电机公司的 O/max2RA 型旋转 Cu 靶 12 kW 的 X 射线衍射仪 ($\lambda = 0.154\ 178$ nm)。样品的发光光谱是由 325 nm 的 He-Cd 激光器作为

收稿日期: 2011-03-31; 修订日期: 2011-05-03

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KJ CX3, SYW, WOI) 资助项目

作者简介: 郭亮 (1983 -), 男, 吉林长春人, 博士研究生, 主要从事 ZnO 纳米线器件的研究。

E-mail: guo_liang83@163.com, Tel: (0431) 86176322

*: 通讯联系人; E-mail: dxzhao2000@yahoo.com.cn, Tel: (0431) 86176312

激发源测得的。电学性质的测试使用的是 Keithley 2611A 设备。

3 结果与讨论

图 1(a)、(b) 为水热生长超长的 ZnO 纳米线的 SEM 图。从图中可以看出 ZnO 纳米线长度达 $12\text{ }\mu\text{m}$ 左右,放大图中可以看出其直径约为 60 nm ,纳米线垂直于衬底生长。3 次重复生长使得纳米线的长度增加,表面光滑且不再是清晰的六角柱形状。插图中的 XRD 谱显示:除了 Si 的衍射峰,只在 34.4° 存在一个很强的衍射峰,说明 ZnO 纳米线是沿 c 轴方向择优生长的,与 SEM 中的结果相一致。

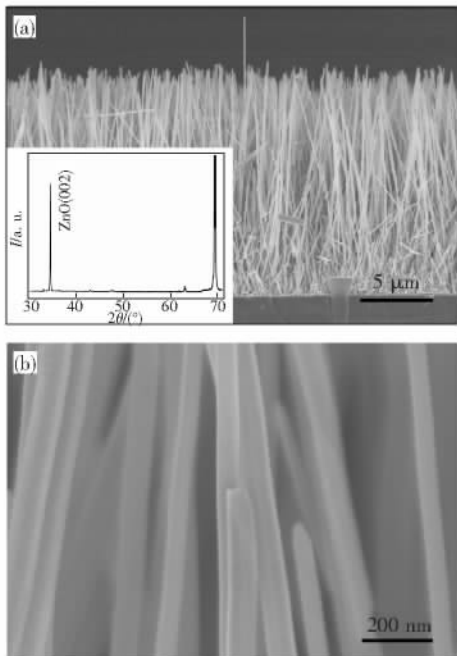


图 1 (a)、(b) 为水热生长超长的 ZnO 纳米线的 SEM, (a) 中插图为其 XRD 谱。

Fig. 1 (a), (b) SEM images of the ZnO NWs grown by the hydrothermal method. The inset of (a) is XRD pattern of ZnO nanowires.

用介电泳方法定向排列的 ZnO 纳米线,当滴加适量的 ZnO 纳米线溶液时,只有在电极上才能看到有序的 ZnO 纳米线。图 2(a)、(b) 显示为金电极上排列 ZnO 纳米线后的 SEM 图。可以看出其大面积有序的排列在电极两端,纳米线之间是相互并联的关系。

图 3 为 ZnO 原生纳米线和 700°C 热退火处理样品的光致发光谱。图中实线为原生超长 ZnO 纳米线的室温光致发光谱,可以看出在 382 nm 处

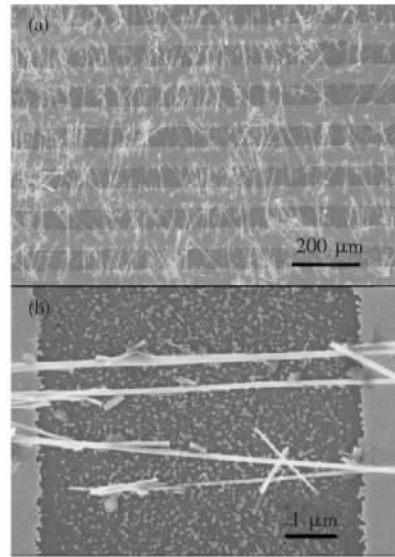


图 2 (a)、(b) 是在金叉指电极上用介电泳方法定向排列的 ZnO 纳米线紫外探测器的 SEM 图。

Fig. 2 (a), (b) SEM images of the ZnO NWs assembled on the Au interdigital electrodes by the dielectrophoresis method.

有一个很强的发光峰,来源于 ZnO 的带边发射;在 530 nm 处存在一个相对弱的宽的发光峰,一般认为其来源于氧空位或者锌间隙产生的缺陷发光。虚线为 700°C 热退火处理的 ZnO 纳米线样品的光致发光谱,可以明显看出缺陷发光增强。由于深能级发射与带边发射是竞争关系,所以带边发射减弱,说明 ZnO 纳米线的表面缺陷增加。同时深能级发射发生了蓝移,从 530 nm 移到了 500 nm 。

为了研究表面缺陷对器件光响应特性的影响,对紫外光照下器件的光电流进行了研究。在 ZnO 纳米线器件 a、b 制作过程中滴加 ZnO 纳米

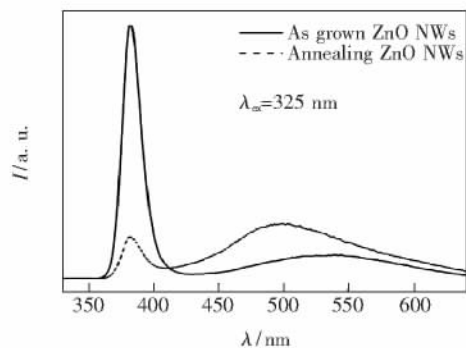


图 3 室温下原生和退火处理 ZnO 纳米线样品的光致发光谱

Fig. 3 The room temperature photoluminescence spectra of the as-grown and thermal annealed ZnO NWs samples

线溶液的浓度和体积是一样的,从而使得最终器件上 ZnO 纳米线的数量大致相同。图 4 所示为定向排列的 ZnO 纳米线紫外探测器的光响应图。其中图 4(a) 为原生 ZnO 纳米线制作的器件 a 的光响应谱,图 4(b) 为 700 °C 退火处理 ZnO 纳米线制作的器件 b 的光响应谱。紫外光源的波长为 365 nm,强度为 0.5 mW/cm²。从图中可以看出,

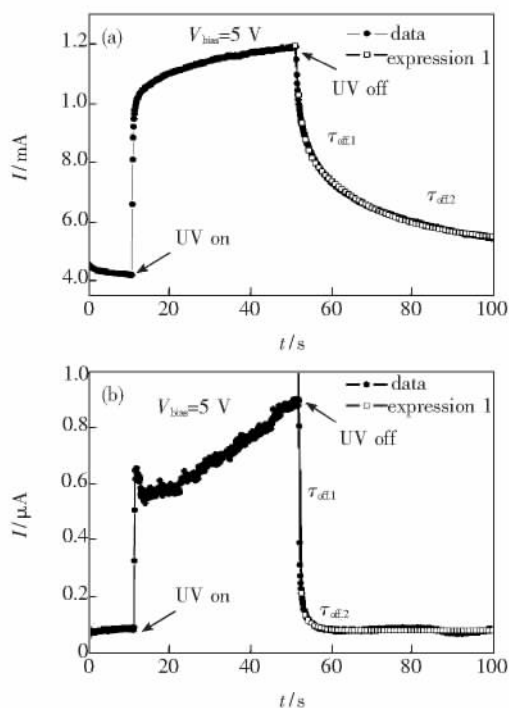


图 4 原生 (a) 和退火处理 (b) ZnO 纳米线制作的紫外探测器件的光响应谱

Fig. 4 The photoresponse of the UV detector prepared with as-grown (a) and thermal annealed (b) ZnO NWs

器件 a 的光暗电流之比为 3,而器件 b 的光暗电流之比为 10,后者有了明显的提高。光响应上升和下降时间也都有了显著的缩短。下降时间对应的恢复时间符合 e 指数衰减公式为:

$$I = I_0 + A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

τ_1 和 τ_2 是两个弛豫时间常数,对应于两个衰减过程:一个快过程,一个慢过程。

原生的 ZnO 纳米线制作的器件 (a) 的恢复时间为 $\tau_1 = 1.30$ s, $\tau_2 = 17.97$ s。而退火后的 ZnO 纳米线制作的器件 (b) 的恢复时间为 $\tau_1 = 0.32$ s, $\tau_2 = 2.49$ s。无论是光暗电流比还是响应恢复时间,退火后的 ZnO 纳米线制作的器件 (b) 都有明显的改善。一般认为 ZnO 纳米线的紫外光响应机理如下:在热平衡条件下, ZnO 纳米线表面的电子缺陷,吸附氧气,形成氧气负离子,同时在表面形成耗尽层;在紫外灯照射下, ZnO 纳米线中产生光生电子-空穴对,光生空穴与表面的氧气负离子复合,释放氧气,同时表面耗尽层变薄,光生电子参与导电一起增强了导电性。故表面的缺陷增加有利于纳米结构的光响应性能的提高。

4 结 论

通过介电泳的方法定向排列了水热生长的超长 ZnO 纳米线,并成功制作了自组装有序的纳米线紫外探测器。700 °C 的热退火处理使得纳米线可利用的表面缺陷增多,退火后的样品制作的器件的光暗电流比和响应恢复时间都有明显的提高。

参 考 文 献:

- [1] Razeghi M, Rogalski A. Semiconductor ultraviolet detectors [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(10): 7433-7473.
- [2] Liu Y, Gorla C R, Liang S, et al. Ultraviolet detector based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD [J]. *J. Electronic Mater.*, 2000, **29**(1): 69-74.
- [3] Gao Hui, Deng Hong, Li Yan. ZnO schottky barrier UV photodetector [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2005, **26**(1): 135-138 (in Chinese).
- [4] Liu K W, Ma J G, Zhang J Y, et al. Ultraviolet photoconductive detector with high visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film [J]. *Solid State Electronics*, 2007, **51**(5): 757-761.
- [5] Zhao Yanmin, Zhang Jiying, Shan Chongxin, et al. A back-illuminated Au/ZnO/Al Schottky UV photodetector [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, **31**(4): 527-530 (in Chinese).
- [6] Li Q H, Gao T, Wang Y G, et al. Adsorption and desorption of oxygen probed from ZnO nanowire films by photocurrent measurements [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(12): 123117-4-3.
- [7] Ahn S E, Lee J S, Kim H, et al. Photoresponse of sol-gel-synthesized ZnO nanorods [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(24): 5022-5024.

- [8] Kind H , Yan H , Messer B , *et al.* Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches [J]. *Advance Material* , 2002 , 14(2) : 158-160.
- [9] Soci C , Zhang A , Xiang B , *et al.* ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain [J]. *Nano. Lett.* , 2007 , 7(4) : 1003-1009.
- [10] Li Y B , Valle F D , Simonnet M , *et al.* High-performance UV detector made of ultra-long ZnO bridging nanowires [J]. *Nanotechnology* , 2009 , 20(4) : 045501-1-6.
- [11] Vayssieres L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions [J]. *Advance Material* , 2003 , 15(5) : 464-466.

Effects of Annealing Treatment on ZnO Nanowires Used for Ultraviolet Detector

GUO Liang^{1 2} , ZHAO Dong-xu¹ , ZHANG Zhen-zhong¹ , LI Bing-hui¹ , ZHANG Ji-ying¹ , 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 School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

Abstract: ZnO nanowires were assembled on Au interdigital electrodes by dielectrophoresis method and fabricated the nanowires UV detector. In order to assemble the ZnO nanowires on interdigital electrodes , the long ZnO nanowires were grown three times by hydrothermal method. Then , the ZnO nanowires was annealed under 700 °C , which increased the availability of the surface defects. The photoresponse current ratio and recovery time of the UV detector fabricated with the annealed ZnO nanowires were significantly improved. The possible mechanism was studied by the photoluminescence and photoresponse spectra.

Key words: ZnO nanowire; dielectrophoresis; nanodevice; UV detector

CLC number: O472.8

PACS: 85.60.Gz

PACC: 2940P

Document code: A

DOI: 10.3788/fgxb20113208.0844