

DOI:10.15923/j.cnki.cn22-1382/t.2019.1.01

## ZnO形貌对紫外光电探测器性能的影响

吕威<sup>1,2</sup>, 沈绪超<sup>1</sup>

(1.长春工业大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012;

2.长春工业大学 材料科学高等研究院, 吉林 长春 130012)

**摘要:** ZnO作为一种新型的宽禁带半导体,在紫外光电探测领域有着重要应用价值。基于ZnO的紫外光电探测器的器件性能在很大程度上取决于ZnO的形貌调控。通过水热合成方法制备了三种形貌的纳米ZnO结构:ZnO纳米线、ZnO纳米棒、ZnO纳米颗粒,并基于三种形貌结构分别制备了紫外光探测器件,分析并探讨了影响紫外光电探测器性能的关键因素,旨在得到光响应率、响应时间、开关比最佳的ZnO形貌。结果表明,ZnO纳米线为基础的器件性能优于其他两种ZnO结构。

**关键词:** ZnO; 水热合成; 紫外光探测; 光响应率

**中图分类号:** TN 23 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-1374(2019)01-0001-07

## Effect of ZnO morphologies on photoelectric properties of ultraviolet detectors

LUY Wei<sup>1,2</sup>, SHEN Xuchao<sup>1</sup>

(1.School of Materials Science & Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2.Advanced Institute of Materials Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

**Abstract:** As a kind of typical wide bandgap semiconductors, ZnO has important application in ultraviolet detection. The properties of ultraviolet detectors are dependent on morphologies of ZnO in a large extent. In present work, ZnO nanowires, nanorods and nanoparticles are synthesized by hydrothermal method, and corresponding ultraviolet detectors are fabricated. The purpose is to obtain the best morphology of ZnO with the best response rate, response time and switch ratio. The results show that the device based on ZnO nanowires achieved the best performance.

**Key words:** ZnO; hydrothermal synthesis; ultraviolet detection; photo responsivity.

收稿日期: 2018-09-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(61574021)

作者简介: 吕威(1977—),男,汉族,吉林通榆人,长春工业大学教授,博士生导师,主要从事光电功能材料方向研究,E-mail:lvwei@ccut.edu.cn. \*通讯作者:沈绪超(1993—),男,汉族,四川成都人,长春工业大学硕士研究生,主要从事ZnO纳米材料方向研究,E-mail:425775817@qq.com.

## 0 引言

ZnO 作为一种新型的宽禁带半导体 (3.37 eV), 其制备条件相对简单, 形貌多样化, 并且对环境无污染, 激子束缚能高 (60 meV)<sup>[1-2]</sup>, 物理化学性质稳定, 原材料易获得, 对紫外光有响应, 是现在人们研究第三代新型紫外探测器的主要应用材料, 因此, 开展对 ZnO 薄膜紫外光电探测器的研究是十分有意义的。ZnO 纳米材料除了上述优点之外, 还具有比表面积大、结构多样化、轴向电子迁移率高等特点<sup>[3-6]</sup>。目前, 人们主要通过 CVD、PVD、磁控溅射等方法开展对 ZnO 纳米材料薄膜紫外光电性能的研究<sup>[7-10]</sup>, 但是其工艺相对繁杂, 对设备要求程度高。通过以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或柔性 PI 叉指电极为基底<sup>[11-13]</sup>, 以水热法简单制备 ZnO 纳米颗粒、纳米线、纳米棒, 通过滴注的方法制备 ZnO 薄膜, 优化薄膜制备工艺, 开展对不同形貌 ZnO 薄膜对紫外光电性能的研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

#### 1.1.1 试剂

实验用试剂氯化锌 (ZnCl<sub>2</sub>), 氨水 (NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O);

二水合乙酸锌 (Zn(Ac)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O), 氢氧化钠 (NaOH);

六水合硝酸锌 (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O), 均为分析纯, 未经任何纯化。

#### 1.1.2 仪器样品表征

XRD 测试使用 D/max-2000, Rigaku 型 X 射线衍射仪;

FT-IR 测试使用 Nicolet-6700, Thermofisher 型傅里叶红外光谱仪;

SEM 测试使用 S-4800, Hitachi 型场发射扫描电子显微镜;

光源使用 Zolix LSP-X150 氙灯进行照射;

*I-t* 测试以及 *I-U* 测试使用 CHI660E B16249a 电化学工作站。

### 1.2 实验过程

ZnO 薄膜探测器具体制造流程如图 1 所示。

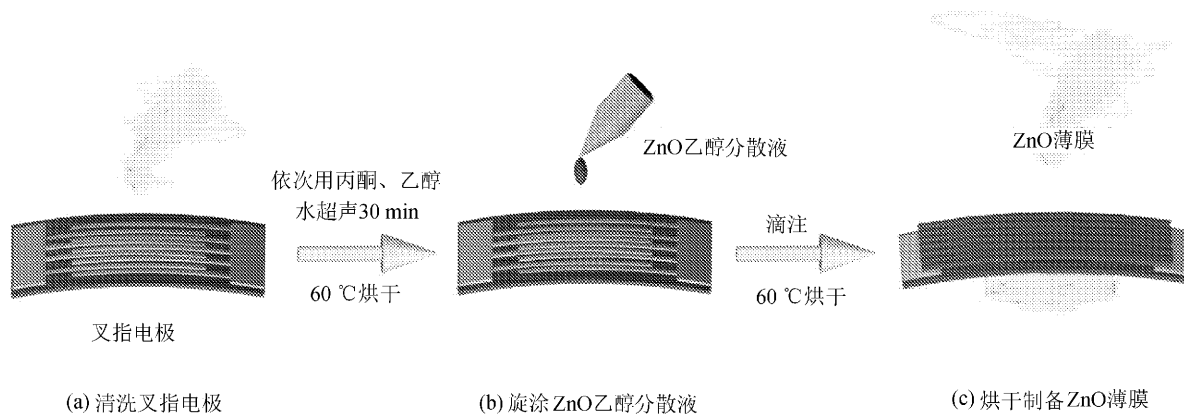


图1 ZnO 薄膜探测器具体制造流程

我们采取了水热法制备不同形貌的 ZnO, 具体实验过程如下:

**ZnO 纳米颗粒的制备:** 0.297 g 的 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 溶解于 20 mL 去离子水中, 随后加入 0.08 g NaOH, 混合后搅拌 30 min 后, 将溶液倒入聚四氟乙烯反应釜中, 在 180 °C 的烘箱中加热 18 h, 待反应釜自然冷却后, 将沉淀用乙醇、去离子水反复清洗离心, 随后 60 °C 烘干一整晚, 最后将样品在空气中 450 °C 退火 2 h。

**ZnO 纳米棒的制备:** 0.272 g ZnCl<sub>2</sub> 溶解于 20 mL 去离子水中, 随后加入 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 调节

pH=10, 混合后搅拌 30 min 后, 将溶液倒入聚四氟乙烯反应釜中, 在 90 °C 的烘箱中加热 20 h, 待反应釜自然冷却后, 将沉淀用乙醇、去离子水反复清洗离心, 随后 60 °C 烘干一整晚, 最后将样品在空气中 450 °C 退火 2 h。

**ZnO 纳米线的制备:** 0.86 g 的 Zn(Ac)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 溶解于 60 mL 乙醇中, 搅拌 2 h, 同时 2.4 g NaOH 溶解于 100 mL 乙醇中, 搅拌 2 h, 随后将 NaOH 溶液逐渐加入到 Zn(Ac)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 溶液中, 剧烈搅拌 1 h 后将溶液倒入聚四氟乙烯反应釜中, 在 150 °C 的烘箱中加热 20 h, 待反应釜自然

冷却后,将沉淀用乙醇、去离子水反复清洗离心,随后 60 °C 烘干一整晚,最后将样品在空气中 450 °C 退火 2 h。

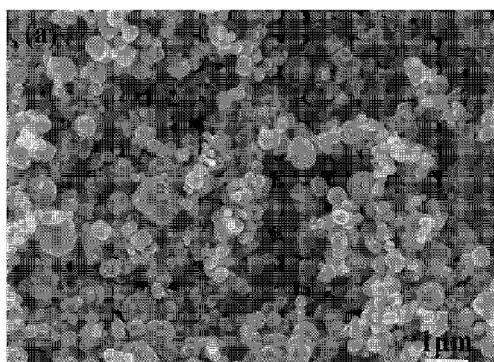
对于器件的制造流程见图 1,将 15 mg/mL 不同形貌 ZnO 的乙醇溶液分别滴加在叉指电极上(电极间距 80  $\mu\text{m}$ ,电极厚度 100  $\mu\text{m}$ ),用胶布盖住两端的引出电极,防止被污染,重复 2~3 次,得到均匀的 ZnO 薄膜,利用扫描电子显微镜观察样品的表面形貌,XRD 确定晶体类型,通过 30 mW/cm<sup>2</sup> 的 365 nm 紫外光源照射,有效光照面积为  $3.2 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ ,利用电化学工作站对其进行  $I-U$ 、 $I-t$  性能测试表征。

## 2 结果与讨论

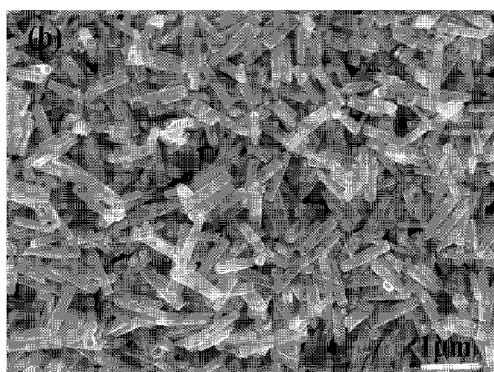
### 2.1 SEM 形貌分析

ZnO 纳米颗粒、纳米棒、纳米线 SEM 图样品形貌如图 2 所示。

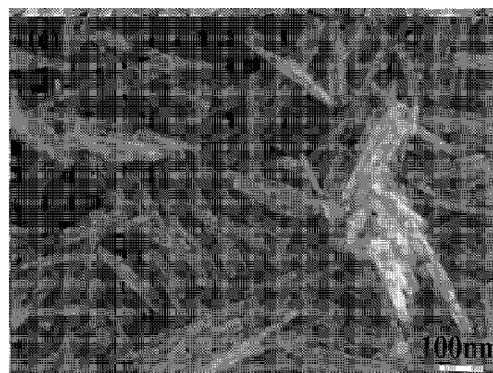
从图 2 (a)中可以观察到比较均匀的 ZnO 纳米颗粒,其薄膜的致密性较好,分布也比较均匀,颗粒尺寸主要集中在 200~800 nm 之间。



(a) 纳米颗粒 SEM 图



(b) 纳米棒 SEM 图



(c) 纳米线 SEM 图

图 2 ZnO 纳米颗粒、纳米棒、纳米线 SEM 图

图 2(b)中也观察到分布均一、尺寸均匀的 ZnO 纳米棒,其长度大约为 1.0~1.5  $\mu\text{m}$ ,宽度约为 200 nm 左右,同样的,在图 2(c)中,依然得到了尺寸单一,形貌均匀的 ZnO 纳米线,其长度主要集中在 300~600 nm 范围内,宽度大约为 20~30 nm 左右。这些结果都表明了我們得到了预期的形貌及其均匀的薄膜。

### 2.2 XRD 分析

不同形貌 ZnO 的 XRD 图谱如图 3 所示。

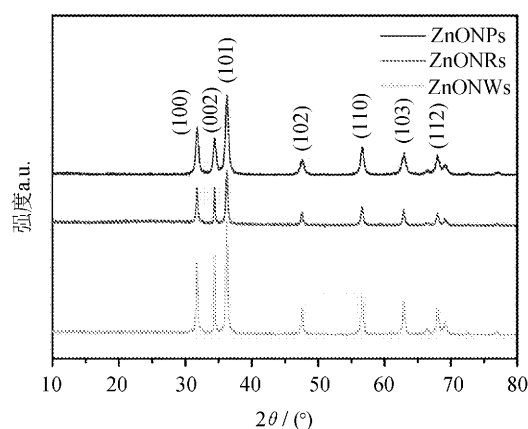


图 3 ZnO 纳米颗粒、纳米棒、纳米线 XRD 图

从图 3 可以清楚观察到不同形貌 ZnO 晶体结构中相应的衍射峰,如 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) 晶面等,都表明了我們获得了晶体结构良好的 ZnO 材料。

### 2.3 器件 $I-U$ 性能分析

不同形貌 ZnO 的  $I-U$  测试曲线如图 4 所示。

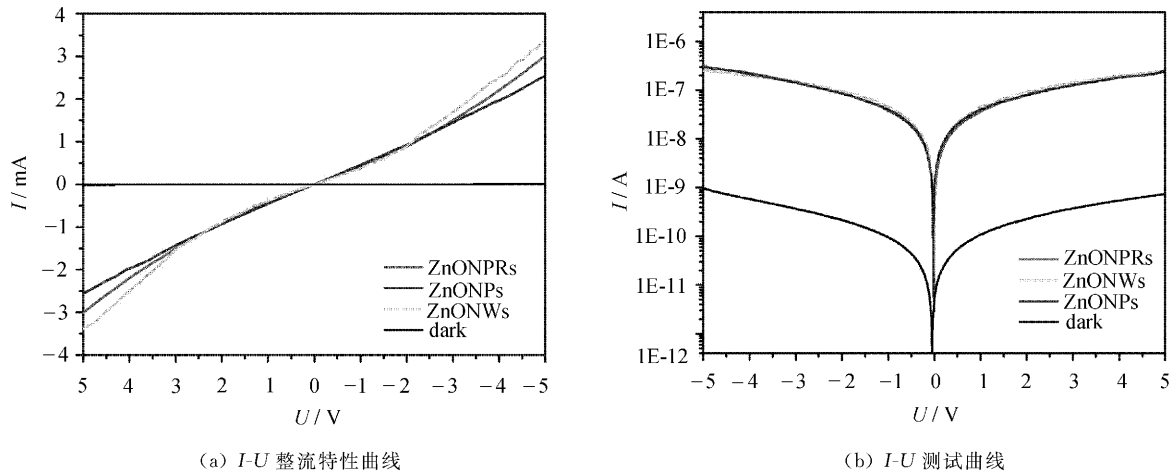


图 4 不同形貌 ZnO 的  $I-U$  整流特性曲线和  $I-U$  测试曲线

由图 4(a)可以看出,所制备的紫外光探测器件均表现出良好的整流特性,表明 ZnO 与电极之间形成了稳定的肖特基接触,并且暗电流很低,其数值均都在  $10^{-9}$  A,主要是由于肖特基势垒的存在,无光照时,即使在外部电压下,电子依然很难越过其势垒,这些都表明了所得到的器件具有良好的光探测性能,同时从图中可以观察到,在  $-5$  V 偏置电压下,ZnO NWs 具有最好的光响应

电流,约为  $3.4 \times 10^{-7}$  A,而 ZnO NRs 其次,约为  $2.8 \times 10^{-7}$  A,ZnO NPs 的光响应电流最低,约为  $2.4 \times 10^{-7}$  A。其表现出的  $I-U$  性能与所得到的结果是一致的,见图 4(b)。

相对于光电流而言,比暗电流提升了 2 个数量级,这主要是由于 ZnO 具有特殊的优势<sup>[14-17]</sup>,无光照和 365 nm 光照条件下的响应机理如图 5 所示。

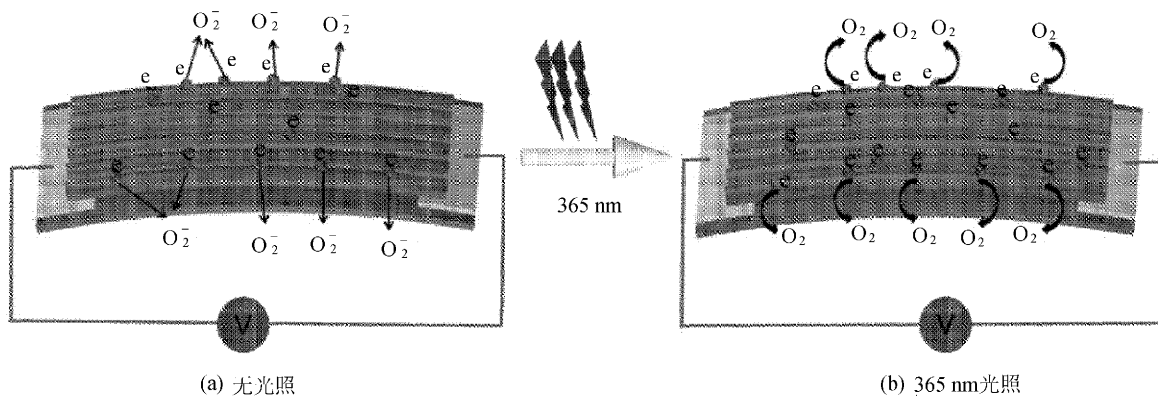


图 5 无光照和 365 nm 光照条件下的响应机理

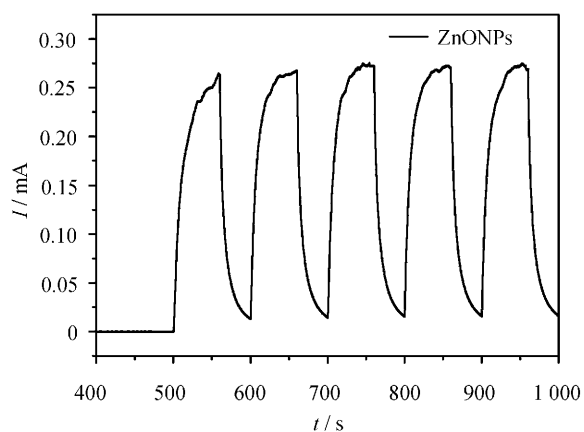
一方面在没有受到光照时,ZnO 表面吸附了游离的  $O_2$  分子,在吸收了 ZnO 中的自由电子后形成了  $O_2^-$  并吸附在其表面,当受到了紫外光照射后,ZnO 表面的  $O_2^-$  发生了解吸附过程,导致了其 ZnO 表面电子数量的急剧增加;另一方面,由于 ZnO 作为宽禁带半导体,对紫外光敏感,因此紫外光照射时,ZnO 内部产生光生电子空穴对,进一步增加了其载流子的数量,从而导致了在光照时光电流发生了急剧的增加。

#### 2.4 器件 $I-t$ 性能分析

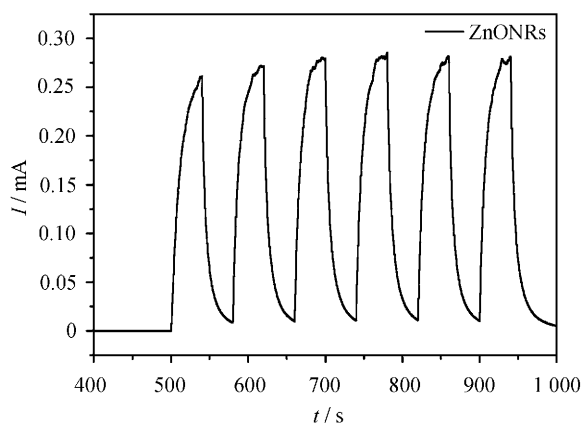
不同形貌 ZnO 的  $I-t$  循环测试曲线如图 6 所示。

从图 6 可以看出,在  $-5$  V 偏置电压下,当紫外光照射光电流就急剧上升至稳定值,而当紫外光关闭时电流又急剧下降到其初始值,在多个周期的开关测试中光电流并没有出现衰减,这些结果表明了所得到器件具有良好的稳定性以及可重复性。

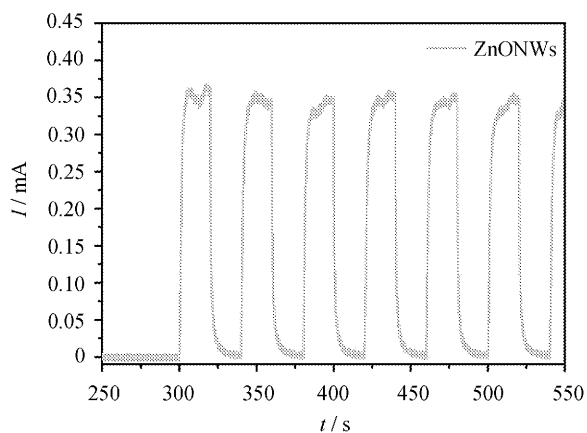




(a) ZnO 纳米颗粒



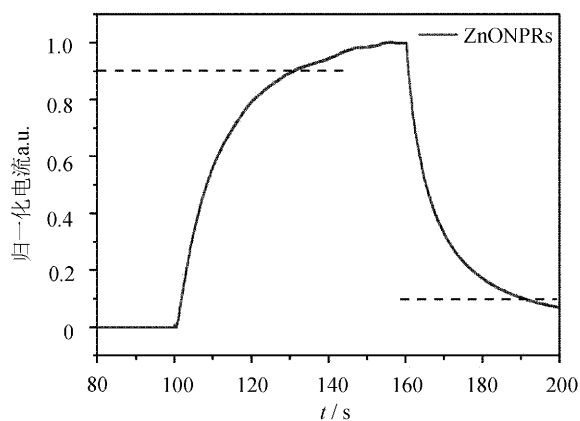
(b) ZnO 纳米棒



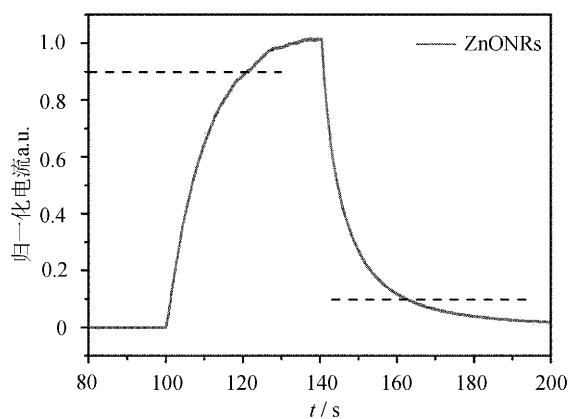
(c) ZnO 纳米线

图 6 不同形貌 ZnO 的  $I-t$  循环测试曲线

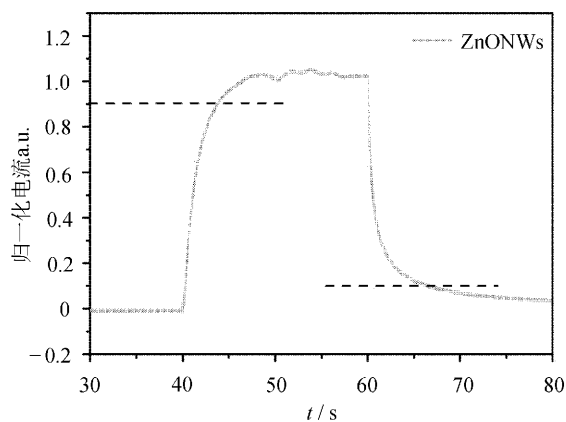
不同形貌 ZnO 的  $I-t$  测试曲线如图 7 所示。



(a) ZnO 纳米颗粒



(b) ZnO 纳米棒



(c) ZnO 纳米线

图 7 不同形貌 ZnO 的  $I-t$  测试曲线

从图 7 可以看出,通常利用上升时间 ( $t_{\text{decay}}$ ) 和恢复时间 ( $t_{\text{rise}}$ ) 来评估响应和恢复过程的速度,对于时间的计算,定义上升时间为达到最大光电流值 90% 所需要的时间以及下降时间为下降到最大光电流值 10% 所需要的时间,计算得出

ZnO NPs 的  $t_{\text{rise}}$  大约为 27.8 s 和  $t_{\text{decay}}$  大约为 24.5 s, ZnO NRs 的  $t_{\text{rise}}$  大约为 15.7 s 和  $t_{\text{decay}}$  大约为 18.6 s, ZnO NWs 的  $t_{\text{rise}}$  大约为 3.85 s 和  $t_{\text{decay}}$  大约为 6.15 s, 表明 ZnO NWs 在响应速度时间上最快、性能最好。一般欧姆接触的紫外光电探测器光响应电流上升过程大约要几十秒甚至更长时间, 而这里的快速上升过程归因于 ZnO 和 Au 电极之间的肖特基接触<sup>[18-19]</sup>。同时 ZnO NWs 表现出更优异原因在于紫外光照射过程中, ZnO NWs 和 Au 界面处产生的光生电子-空穴对在肖特基势垒的局部电场作用下能够被有效分离, 这将导致自由载流子浓度的增加。另外, ZnO NWs

在光生载流子迁移过程中, 也为其提供了良好的迁移通道, 大大提高了载流子的迁移速率。通过公式计算光响应率<sup>[20-22]</sup>:

$$R = \frac{\Delta I}{PS} \quad (1)$$

光生电流( $\Delta I$ ) = 光响应电流( $I_{\text{on}}$ ) - 暗电流( $I_{\text{off}}$ )

外部电压( $U_{\text{bias}}$ ) = -5 V

光照波长( $\lambda$ ) = 365 nm

光照强度( $P$ ) = 30 mW cm<sup>-2</sup>

实际光照面积( $S$ ) = 3.2 × 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>

最后通过公式计算得到了不同形貌 ZnO 的光响应率、开关比及响应时间, 具体参数见表 1。

表 1 具体参数

形貌	上升时间( $t_{\text{rise}}$ )/s	下降时间( $t_{\text{decay}}$ )/s	光响应率/(mA W <sup>-1</sup> )	开关比	相应电压/V
ZnO NPs	27.8	24.5	24.9	10 <sup>2</sup>	-5
ZnO NRs	15.7	18.6	29.1	10 <sup>2</sup>	-5
ZnO NWs	3.85	6.15	35.4	10 <sup>2</sup>	-5

### 3 结 语

通过不同的原材料, 利用水热法制备得到了形貌均匀、尺寸大小较统一的不同形貌的 ZnO 纳米材料, 通过以叉指电极为基底制备的 ZnO 纳米材料薄膜紫外光电探测器表现出良好的优异性能, 其具有低的暗电流, 高的光响应率, 并且器件结构简单。同时表现出良好的整流特性及器件的稳定性, 通过不同的 ZnO 形貌进行光电性能比较, 得出了 ZnO 纳米线表现出最佳的性能, 其外部偏压在 -5 V 情况下, 其光响应率为 35.4 mA/W, 上升时间为 3.85 s, 下降时间为 6.15 s。

#### 参考文献:

- [1] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices[J]. Materials Science & Engineering B, 2001, 80(1): 383-387.
- [2] Yang P, Yan H, Mao S, et al. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 12(5): 323-331.
- [3] Jin Y, Wang J, Sun B, et al. Solution-processed ultraviolet photodetectors based on colloidal ZnO nanoparticles[J]. Nano Letters, 2008, 8(6): 1649-1653.
- [4] Sheeba N H, Naduvath J, Abraham A, et al. Effect of deposition parameters and strontium doping on characteristics of nanostructured ZnO thin film by chemical bath deposition method[C] // Light & Its Interactions with Matter. American Institute of Physics, 2014, 1620(1): 469-474.
- [5] Zhen G, Zhao D, Shen D, et al. Structure and photoluminescence properties of aligned ZnO nanobelt arrays[J]. Crystal Growth & Design, 2007, 7(11): 2294-2296.
- [6] Wang Z L. Nanobelts, nanowires and nanodiskettes of semiconducting oxides—from materials to nanodevices[J]. Advanced Materials, 2010, 15(5): 432-436.
- [7] Kind H, Yan H, Messer B, et al. ChemInform abstract: nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches [J]. Cheminform, 2010, 33(14): 200214011.
- [8] Liu H, Zhang X, Zhang L, et al. A high-performance photodetector based on an inorganic perovskite-ZnO heterostructure[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(25): 6115-6122.
- [9] Ghosh D, Kapri S, Bhattacharyya S. Phenomenal ultraviolet photoresponsivity and detectivity of graphene dots immobilized on zinc oxide nanorods[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(51): 35496-35504.

- [10] Peng W, Wang X, Yu R, et al. Enhanced performance of a self-powered organic/inorganic photodetector by pyro-phototronic and piezo-phototronic effects[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(23):1606698.
- [11] Liang B, Chen D, Shen G, et al.  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  and  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  nanowire mats based ultraviolet photodetectors on rigid and flexible substrates[J]. *Optics Express*, 2012, 20(3):2982.
- [12] Li L, Gu L, Lou Z, et al. ZnO quantum dot decorated  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  nanowire heterojunction photodetectors with drastic performance enhancement and flexible ultraviolet image sensors[J]. *Acs Nano*, 2017, 11(4):4067-4076.
- [13] Tian W, Zhang C, Zhai T, et al. Flexible SnO(2) hollow nanosphere film based high-performance ultraviolet photodetector[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(36):3739-3741.
- [14] Wang Z, Zhan X, Wang Y, et al. A flexible UV nanosensor based on reduced graphene oxide decorated ZnO nanostructures[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(8):2678-2684.
- [15] Moore J C, Thompson C V. A Phenomenological model for the photocurrent transient relaxation observed in ZnO-based photodetector devices [J]. *Sensors*, 2013, 13(8):9921-9940.
- [16] Lee H Y, Hsu Y T, Lee C T. ZnO-based resonant cavity enhanced metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors [J]. *Solid State Electronics*, 2013, 79:223-226.
- [17] Chen M, Hu L, Xu J, et al. ZnO hollow-sphere nanofilm-based high performance and low-cost photodetector[J]. *Small*, 2011, 7(17):2449-2453.
- [18] Yu J, Shan C X, Huang X M, et al. ZnO-based ultraviolet avalanche photodetectors[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(30):305105.
- [19] Alexandrou S, Wang C C, Hsiang T Y, et al. A 75 GHz silicon metal-semiconductor-metal schottky photodiode[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 62(20):2507-2509.
- [20] Liu H, Zhang Z, Hu L, et al. New UV-a photodetector based on individual potassium niobate nanowires with high performance [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 2(8):771-778.
- [21] Zheng L, Teng F, Zhang Z, et al. Large scale, highly efficient and self-powered UV photodetectors enabled by all-solid-state n-TiO<sub>2</sub> nanowell/p-NiO mesoporous nanosheet heterojunctions [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(42):10032-10039.
- [22] Zheng L, Yu P, Hu K, et al. Scalable production, self-powered TiO<sub>2</sub> nanowells/organic hybrids UV photodetectors with tunable performances[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 1944, 8(49):33924-33932.