

光学学报

基于溶胶凝胶法制备的 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 纳米棒紫外光电探测器

胡韩飞, 徐英添*, 李莉, 许崇阳, 景圆圆, 刘扬, 张贺, 金亮

长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022

摘要 报道了一种由 ZnO 纳米棒和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜组成的新型紫外光电探测器。采用溶胶凝胶法制备 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜后在水热条件下生长 ZnO 纳米棒, 然后使用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪以及分光光度计对 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 的形貌、结构和吸收特性进行表征, 研究了 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 探测器的紫外光电探测性能。紫外探测实验结果表明: 该探测器具有快速响应特性, 在 -10 V 测试电压下的光暗电流比约为 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 的 2.6 倍, 响应度相比 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 提高了 2.3 A/W 。 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 探测器具有优良的探测性能, 而且制备工艺简单, 成本低, 可批量生产, 是一种性能优良的光电探测器, 在紫外检测方面具有多种应用。

关键词 探测器; Mg^{2+} 掺杂; 溶胶凝胶法; 响应度; 光暗电流比

中图分类号 O472.8

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1423001

$\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ Nanorods UV Photodetector Prepared by Sol-Gel Method

Hu Hanfei, Xu Yingtian*, Li Li, Xu Chongyang, Jing Yuanyuan, Liu Yang, Zhang He, Jin Liang

State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China

Abstract This study develops a new ultraviolet (UV) photodetector composed of ZnO nanorods and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films. First, ZnO nanorods were grown on $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films prepared by the sol-gel method under hydrothermal conditions. Then, the morphology, structure, and absorption properties of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ were characterized by scanning electron microscopy (SEM), an X-ray diffractometer (XRD), and a spectrophotometer. Finally, the UV photoelectric detection performance of $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ was investigated. The experimental results reveal that the detector has fast response; the photo-to-dark current ratio is about 2.6 times greater than that of $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ at -10 V , and the device responsivity is 2.3 A/W higher than that of $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$. The $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ photodetector has excellent detection performance and the advantages of a simple preparation process, low cost, and mass production, which is an excellent photodetector with various applications in UV detection.

Key words detector; Mg^{2+} doping; sol-gel method; responsivity; photo-to-dark current ratio

1 引言

光电探测器是一种将光信号转换为电信号的设备。将输入的光信号转换为电信号输出, 更易于分析^[1]。在军事、民用、医疗等领域^[2-6], 光电探测器常作为重要器件中的基本元件, 实现化学分析^[7]、生物监测^[8]以及测位^[9]等功能。光电探测器在紫外波段主要

用于导弹的预警与跟踪, 在近红外波段主要用于射线测量和光度计量, 在红外波段主要用于热成像和遥感。紫外分光光度计以其灵敏度高和响应快的特点受到了广泛关注。常用的宽禁带半导体材料有金刚石^[10]、 ZnO ^[11]、 Ga_2O_3 ^[12]和 ZnSe ^[13], 但金刚石的超宽禁带 (5.5 eV) 对深紫外光 (波长小于 225 nm) 非常敏感, 因此, 金刚石基器件的检测性能较差。

收稿日期: 2021-12-28; 修回日期: 2022-01-24; 录用日期: 2022-02-09

基金项目: 国家自然科学基金 (61804014, 61805023, 61804013)

通信作者: *xyt@cust.edu.cn

铜铁矿是一类宽带隙的 P 型导电材料, 其中的 CuCrO_2 是一种优秀的透明导电材料, 其电导率最高可达 220 S/cm ^[14]。 CuCrO_2 具有直接跃迁的光学性质, 其禁带宽度为 3.2 eV , 能自发形成 Cu 空位从而提供空穴载流子, 其主要的导电通道为 Cu^+ 层。随着温度升高, CuCrO_2 的电阻率减小, 表现为 P 型导电特征。虽然铜铁矿是稳定的 P 型半导体材料, 但其本征电导率并不是很高, 为了使其具有更大的使用价值和更广阔的应用前景, 必须改善铜铁矿材料的电学特性和光学特性, 使其与比较成熟的 N 型半导体材料相匹配^[15]。 ZnO 具有带隙宽以及载流子迁移率和激子结合能高的特点(激子结合能高达 60 meV), 且对紫外光有直接响应, 能以带间直接跃迁的方式获得高效率的辐射复合, 是一种非常优秀的制备紫外光电探测器的材料; 然而, 其导电性相对较差, 通常需要制成纳米结构(如核壳、纳米线等)或者进行掺杂^[16-17], 以更好地应用于探测领域。 1997 年, Kawasaki 小组^[18]第一次报道了 ZnO 薄膜在室温下的光泵浦紫外受激发射, 发射峰值位于 3.32 eV 处, 证明了 ZnO 在紫外发光/激光器件方面具有很大的应用潜力。本团队采用溶胶凝胶法制备 CuCrO_2 薄膜, 然后采用水热法在 CuCrO_2 薄膜表面生长 ZnO 纳米棒, 制得了 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 纳米棒光电探测器, 研究了该光电探测器的探测性能, 结果显示, 其在紫外波段的光暗电流比为 2.3, 光响应度为 3.2 A/W 。接着, 本团队利用 Mg 对 CuCrO_2 进行掺杂, 并制备了 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 光电探测器。对该探测器进行研究后发现, Mg 掺杂后的探测器的探测性能更高, 光暗电流比为 6, 光响应度为 5.5 A/W 。本研究为光电子器件材料的选择提供了新思路。

2 实验

2.1 电极制备

采用 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm} \times 0.07 \text{ cm}$ 的 JGS2 型石英玻璃作为衬底制备紫外光电探测器。依次用丙酮、乙醇、去离子水对衬底进行超声清洗, 将清洗后的衬底置于氮气中进行干燥处理; 然后采用磁控溅射法在衬底表面镀一层 5 nm 厚的金叉指电极对, 将其作为器件的电极, 用万用表对完成之后的电极进行测试, 筛选出电极之间不连通的样品; 接着使用高温胶带盖住衬底上有电极的那一面的部分区域, 仅在叉指电极部分区域

制备 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 异质结。紫外探测器的物理结构图如图 1 所示, 透明 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜在叉指电极上, ZnO 籽晶层位于 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜上, 最后生长的是 ZnO 纳米棒。叉指电极之间的间隔为 $30 \mu\text{m}$, 叉指电极的宽度为 $15 \mu\text{m}$ 。

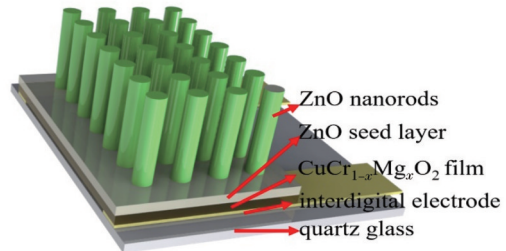


图 1 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 紫外探测器的物理结构图

Fig. 1 Physical structure diagram of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ ultraviolet detector

2.2 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜的制备

采用溶胶凝胶法^[19]制备 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜。将 37.5 mL 乙醇和 12.5 mL 乙二醇混合作为溶剂, 然后加入 10 mmol 醋酸铜 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 磁力搅拌 30 min 使其充分溶解; 然后加入 $(10-x) \text{ mmol}$ 九水硝酸铬和 $x \text{ mmol}$ 六水硝酸镁(配制前驱体溶液时保持九水硝酸铬 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和六水硝酸镁 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的总量为 10 mmol , 其他条件相同, 具体实验参数如表 1 所示), 搅拌 1 h 使其充分溶解; 最后加入 4 mmol 乙醇胺 $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$, 在室温下搅拌 2 h , 制得的溶液呈墨蓝色。在甩胶之前, 衬底需要经过乙醇和去离子水两种溶剂清洗, 以去除衬底表面的灰尘及污染物。以上清洗过程均在超声仪中进行, 每个步骤的超声时间均为 10 min , 清洗后的衬底用气枪吹干。甩膜时的匀胶时间为 20 s , 转速为 4000 r/min 。为去除溶剂和部分有机物, 旋涂后的薄膜需在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气氛围下退火 5 min , 退火后会形成一层比较稳定的微晶或非晶态薄膜。仅旋涂一次得到的薄膜比较薄且不适合用于制备探测器。为得到一定厚度的薄膜, 本团队将此过程(甩膜与低温热处理过程)重复 6 次, 最后在 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 的氮气氛围中退火 30 min , 得到了一定厚度的 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜。为保证实验的准确性, 在同等条件下制备 4~6 个样品。

表 1 用于制备 CuCrO_2 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜的主要材料的质量

Table 1 Mass of main materials used for preparing CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films

No.	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{g}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{g}$
1 (preparing CuCrO_2)	1.9965	4.002	0
2 (preparing $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$)	1.9965	3.5213	0.3077

2.3 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 探测器的制备

接着前述步骤继续进行 ZnO 的生长即可获得 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 探测器。采用溶胶凝胶法在

$\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜上制备 ZnO 籽晶层^[20]。取 20 mL 乙醇作为溶剂, 加入三乙胺 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ 作为稳定剂, 并加入醋酸锌 $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 待其充分溶解后可得

0.1 mmol/L 的前驱体溶液。在上述制备的 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜样品上进行 ZnO 籽晶层的制备,使用匀胶机在 2000 r/min 下旋涂前驱体溶液 10 s;之后在 200 °C 空气氛围中退火 2 min (此过程重复 4 次),最后在 500 °C 的氮气氛围中退火 5 min。将制备的样品正面朝下置于 25 mmol/L 的 ZnO 前驱体溶液中并一同放入恒温箱中,继续进行 ZnO 纳米棒的生长,恒温箱温度设置为 90 °C,保温 4 h。待恒温箱自然冷却后取出样品,用去离子水冲洗后在氮气中干燥。

实验中所用到的药品,如醋酸铜 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.0%)、九水硝酸铬 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.0%)、六水硝酸镁 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.0%)、乙二醇 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (纯度为 99.0%)、乙醇胺 $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ (纯度为 99%) 以及无水乙醇 $\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$ (纯度为 99.7%) 等,均购于国药集团化学试剂有限公司。所有化学试剂无须经过进一步提纯,可直接用于实验。

3 结果分析与讨论

3.1 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜的吸收光谱

CuCrO_2 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜的归一化吸收光谱如图 2 所示,使用双光束分光光度计在 300~2200 nm 波长范围内测定样品的吸收光谱。作为参照的石英玻璃衬底的吸收光谱是一条平滑的黑色曲线,其吸收值趋近于零,这表明衬底对所有波段的光几乎没有吸收;而 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜在 320~380 nm 紫外光波段有一个明显的强吸收峰,说明本团队制备的紫外光电探测器具有优异的波长选择性。对比 CuCrO_2 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 的吸收光谱发现,掺杂 Mg 后,薄膜的吸收峰强度大幅提高,且出现了轻微的红移现象。根据文献[21], CuCrO_2 进行 Mg 掺杂会使其带隙小幅降低,因此其吸收谱红移。掺杂 Mg 后,二价 Mg 取代了三价 Cr,增强了样品的空穴载流子浓度,因此光吸收增强。

3.2 霍尔测试分析

为进一步了解薄膜内部的载流子浓度和迁移率等信息,本团队采用四点探针法对薄膜进行测试,测试使用的是美国 BIo-Rad 公司的 HL5500PC 型直流霍尔测试设备。使用纯度为 99.99% 的金属钢粒作为接触电

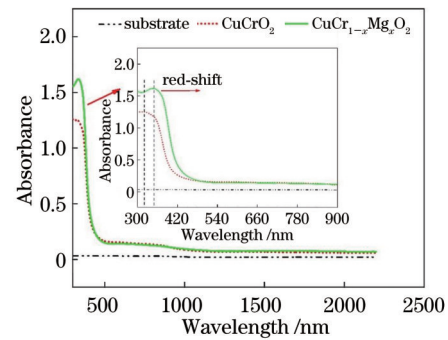


图 2 衬底、 CuCrO_2 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜的吸收光谱,插图为 300~900 nm 波长范围内的放大部分

Fig. 2 Absorption spectra of substrate, CuCrO_2 , and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, where the inset shows an enlarged spectra in the wavelength range of 300 nm to 900 nm

极,使用电烙铁将金属钢粒固定在薄膜的 4 个角上,如图 3 所示。

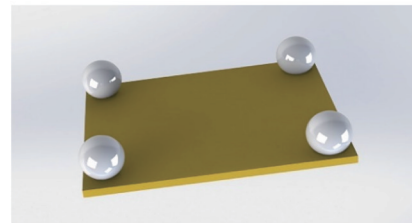


图 3 霍尔测试示意图

Fig. 3 Hall test diagram

为使薄膜与电极之间形成良好的欧姆接触,将固定有金属钢粒的薄膜置于快速退火炉中,在 420 °C 的氮气氛围下退火 5 min。 CuCrO_2 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 两种薄膜的霍尔测试结果如表 2 所示,可以发现本团队制备的 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜的霍尔系数均为正值,再次表明本团队成功制备了 P 型 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜。分析表 2 可以发现 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜的面电阻率相比 CuCrO_2 薄膜降低,且载流子浓度大幅提高,这说明 Mg 掺杂能增强薄膜的导电能力。另外可以发现掺杂后薄膜的载流子迁移率有所下降,这主要是由 Mg 掺杂后离化受主的散射作用增强导致的[22]。

表 2 CuCrO_2 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜的霍尔测试结果

Table 2 Hall test results of CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films

Film	Hall coefficient / ($\text{m}^2 \cdot \text{C}^{-1}$)	Sheet resistivity / ($\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$)	Carrier concentration / cm^{-3}	Hall mobility / ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
CuCrO_2	+0.0201	29.9	3.1×10^{16}	6.75
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	$+4.11 \times 10^{-4}$	1.3×10^{-3}	9.87×10^{21}	0.11

3.3 SEM 及 XRD 分析

对 CuCrO_2 及其掺杂样品 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜进行基础特性表征。使用扫描电子显微镜 (SEM) 对薄膜的表面和截面进行表征,图 4(a)、(b) 分别为 CuCrO_2 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 表面的 SEM 图像,图 4(c)、(d) 分别为 CuCrO_2 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 截面的 SEM 图像。在这些放

大的图像中可以观察到薄膜的晶粒形态,而且 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜的颗粒尺寸更大,这说明 Mg 掺杂促进了薄膜的结晶,使薄膜的颗粒尺寸增大。此外,在薄膜截面的放大图像中未观察到明显的分层现象,说明在进行甩胶重复步骤时的预退火温度是合适的,最后进行的高温退火保证了薄膜不会出现分层现象。SEM

图像分析结果表明所制备的薄膜无宏观裂纹和变形,而且具有良好的致密性和均匀性,证明了采用溶胶凝

胶法制备薄膜是可行的。所制备薄膜的这种均匀性和合适的层形成对于材料的电学和光学性能至关重要。

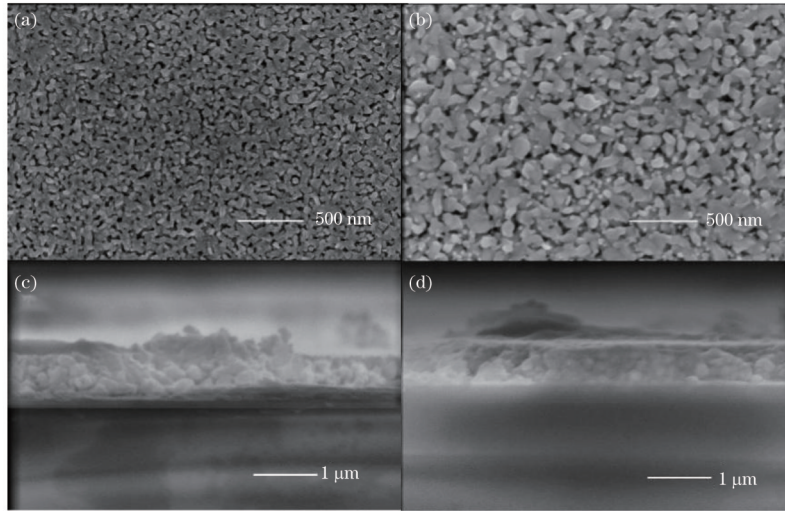


图 4 CuCrO_2 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜的 SEM 图像。(a)(b) CuCrO_2 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜表面的 SEM 图像;(c)(d) CuCrO_2 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜截面的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films. (a)(b) Surface SEM images of CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films; (c)(d) cross-section SEM images of CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films

利用 X 射线衍射仪(XRD)对石英玻璃衬底上制备的 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 的结构特性进行表征。从图 5 中可以观察到样品的 XRD 谱中出现了多个明显的衍射峰,除了 20° 附近的衬底峰外,位于 31° (006)附近的 CuCrO_2 衍射峰、位于 35° (012)附近的 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 衍射峰^[21]、位于 36° (101)处的 ZnO 特征峰,以及位于 38° 处的金叉指电极的衍射峰也能明显地观察到。Mg 掺杂后,(012)方向的衍射峰更强,说明 Mg 掺杂增强了 c 轴的择优取向性。

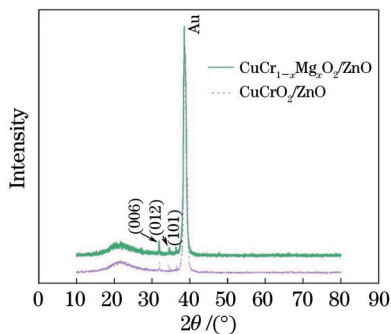


图 5 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 的 XRD 谱

Fig. 5 XRD spectra of $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$

3.4 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 的探测性能

为了研究器件的探测性能,使用 Keithley2400 对 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 和 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 的紫外探测性能进行测试。图 6(a)是 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 在黑暗和 365 nm 光照条件下($\lambda=3.01 \text{ mW}/\text{cm}^2$)的电流-电压(I - V)曲线,可以看出:在光照条件下,随着施加的偏置电压增加,光电流明显增加,最高光电流可达 5 mA。图 6(b)为 -10 V 电压下 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 的电流-时间(I - T)曲

线,其光电流为 -5 mA ,暗电流为 -1.5 mA ,光暗电流比约为 2.3,光响应度(365 nm)约为 $3.2 \text{ A}/\text{W}$ 。此外,与 Shen 等^[23]制备的 ZnO 纳米线阵列/ NiO 薄膜和 Gu 等^[20]制备的 ZnO 薄膜紫外探测器相比,本团队制备的器件具有更出色的性能,不仅光响应度与之相比提高了约 2 个数量级,而且光电流的上升和下降时间也大幅缩短。响应速度是光电探测器的关键参数,也是检验光电探测器能力的一个关键指标。为验证本团队制作的器件的工作稳定性和响应速度,在 -10 V 电压、10 s 实验周期(5 s 开,5 s 关)内,测试了探测器在 365 nm 波长紫外光照射下的光电流随时间的变化。图 6(b)所示为光照条件下探测器的电流-时间(I - T)特性曲线,可以看出器件具有较好的稳定性和可重复性。图 6(c)、(d)所示为 21~25 s 和 17~21 s 内的 I - T 放大图,分别是电流随时间上升和下降的曲线,分别对应开状态和关状态下的瞬时响应电流。根据图 6(c)、(d)计算出 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 异质结紫外探测器的上升时间 τ_r (最大光电流的 10%~90%)和衰减时间 τ_d (最大光电流的 90%~10%)分别为 2.7 s 和 1.8 s。这说明该器件表现出了快速响应特性。

图 7(a)是 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 在黑暗和 365 nm 光照($\lambda=3.01 \text{ mW}/\text{cm}^2$)条件下的 I - V 曲线。在光照条件下,随着施加的偏置电压增大,光电流迅速增加,最大光电流可达 0.7 mA。图 7(b)为 -10 V 电压下 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 的电流-时间(I - T)曲线,其光电流为 -0.7 mA ,暗电流为 -0.1 mA ,光暗电流比约为 6,光响应度约为 $5.5 \text{ A}/\text{W}$ 。与 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 紫外光电探测器相比,Mg 掺杂后器件的暗电流由掺杂前的 -1.5 mA 降低到 -0.1 mA ,说明 Mg 掺杂对探测器的性能具有一定的改善作用。此外,Mg 掺杂后器件

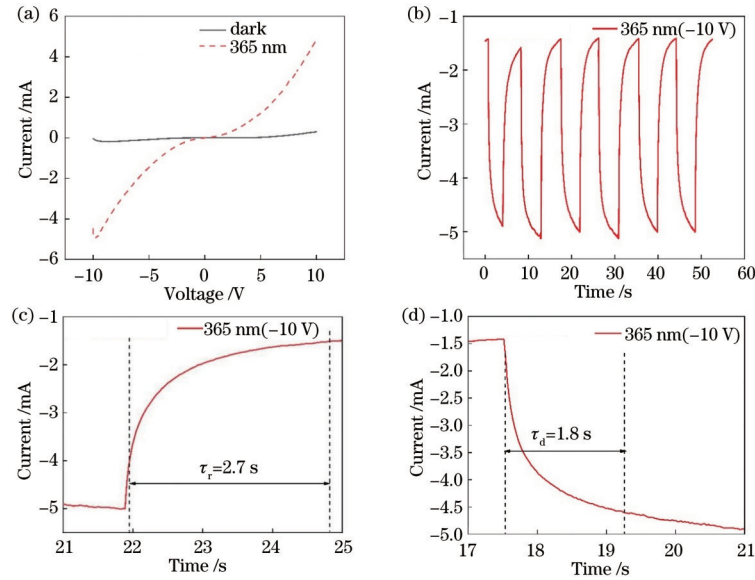


图 6 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 的探测性能。(a) $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 异质结紫外探测器在 365 nm 光照和黑暗条件下的典型 $I-V$ 曲线; (b) 365 nm 光照、 -10 V 条件下光开关时的 $I-T$ 曲线; (c) (d) 21~25 s 和 17~21 s 范围内的放大 $I-T$ 曲线, 对应于从暗到亮以及从亮到暗的转换
Fig. 6 Detection performance of $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$. (a) Typical $I-V$ curves of $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ heterojunction ultraviolet detector under 365 nm illumination and dark conditions; (b) $I-T$ curves during light on-off switching under 365 nm illumination and -10 V conditions; (c) (d) enlarged $I-T$ curves in the range of 21~25 s and 17~21 s corresponding to light-off to light-on and light-on to light-off transition

的光暗电流比和响应度分别为掺杂前的 2.6 倍和 1.7 倍。响应度提升的主要原因推测是 Mg 掺杂取代 Cr 位, 与纯 CuCrO_2 相比, 掺杂后的空穴增多, 载流子浓度增加, 电阻降低, 导电能力增强。此外, 本团队还在手持紫外灯光照 (开 5 s 和关 5 s) 条件下, 测量了 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 在 -10 V 偏置电压下电流的瞬态光响应。图 7(b) 展示了开关状态的 5 个重复周期, 显然, 光电流稳定且可重复。当打开灯源开关时, 紫外光照射, 光电流快速上升; 关闭光源后, 光电流迅速衰减至初始值; 经过 5 次循环实验后, 光电流的变化基本一致, 表明该紫外探测器具有良好的稳定性。计算得到了该器件的上升时间 τ_r 和下降时间 τ_d 分别为 1.4 s 和 1.6 s, 与 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 异质结紫外探测器相比, 上升时间和下降时间均有所下降, 其中上升时间约缩短了 1/2, 表明该探测器的响应速度很快。此外, 与基于 ZnO 的紫外探测器相比, 本团队制备的器件在性能上有显著提升, 响应度也有一定程度的提升。此外, 它还具备以下优点:

1) ZnO 纳米棒较大的比表面积能够增加光照面积且能捕获大部分入射的紫外光, 从而产生较强的光捕获效应^[24], 增强对光的捕获能力; 并且, ZnO 的纳米结构可以通过各种捕光机制获取更多的入射光, 提高能量转换效率。

2) 相较于单层结构的探测器, 基于 P 型 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 和 N 型 ZnO 的异质结通过载流子在 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 薄膜界面处形成的内建电场使电子和空穴更快分离, 提高了探测器的检测性能; 光电流下降时间 τ_d 的下降幅度较小, 这是由于 ZnO 纳米棒产生了光

电导效应, 光电导弛豫过程缓慢, 紫外灯光源关闭后, 光电流由于光电导效应而缓慢减小。

分析认为 Mg 掺杂能够提高紫外光电探测器性能的原因主要有以下几点:

1) CuCrO_2 是一种铜铁矿结构的 P 型宽禁带半导体材料, 且具有导电性, 其主要导电来源为空穴。 CuCrO_2 中 Cr 粒子的半径较小, 约为 0.0615 nm。相比于 Cr^{3+} 离子, Mg^{2+} 离子的半径较大, 约为 0.066 nm。根据文献^[25-26], 离子半径增大会使材料中进入部分 O^{2-} 离子, 二价 Mg 掺杂取代三价 Cr 后, Mg 占据 Cr 的位置, 少一个电子, 相对增加一个空穴, 因此能在一定程度上增加空穴载流子的浓度, 进而提升电导率。

2) 掺杂的 Mg^{2+} 替代 CuCrO_2 中 Cr^{3+} , Cr 空位增加^[27], 根据 3.2 节中的霍尔测试结果, 掺杂后的载流子浓度与纯 CuCrO_2 相比显著提高 (纯 CuCrO_2 的载流子浓度为 $3.1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, 掺杂 Mg 后, $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 的载流子浓度为 $9.87 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$), 由 $\delta = nq\mu$ (其中 δ 为电导率, n 为载流子浓度, q 为电荷量, μ 为迁移率) 可知载流子浓度的提高远高于迁移率的下降, 因此, 电阻降低且电导率 δ 显著提高, 器件的电流损耗大幅降低, 整体性能提升。

3) Mg 掺杂会使 P 型铜铁矿材料中的费米能级向价带移动^[28], 使得价带中的空穴载流子更容易跃迁至费米能级, 材料的热激活能降低, 电导率增加, 这也是器件性能提高的原因之一。

以上实验结果表明 Mg 掺杂的 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 光电探测器在紫外波段具有更好的性能参数。对

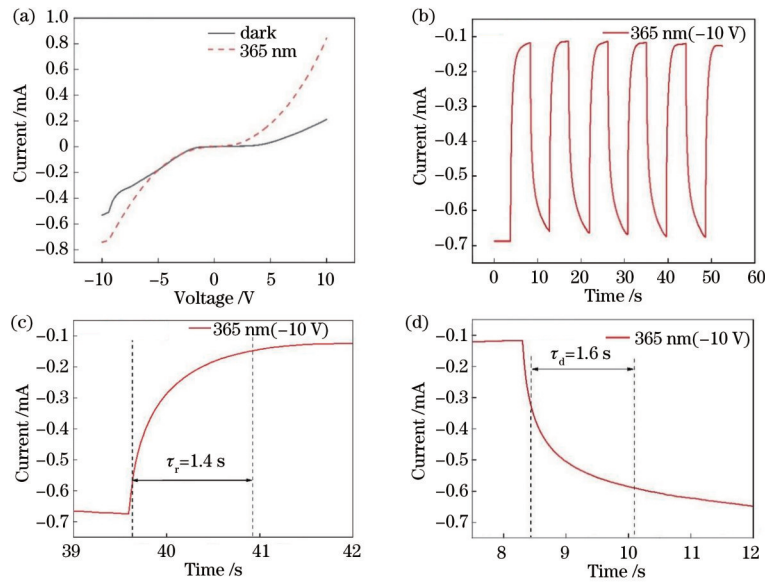


图 7 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 的探测性能。(a) $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 异质结紫外探测器在 365 nm 光照和黑暗条件下的典型 I - V 曲线；(b) 365 nm 光照、-10 V 条件下光开关时的 I - T 曲线；(c)(d) 39~42 s 和 8~12 s 范围内的放大 I - T 曲线, 对应于从暗到亮以及从亮到暗的转换

Fig. 7 Detection performance of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$. (a) Typical I - V curves of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ heterojunction ultraviolet detector under 365 nm illumination and dark conditions; (b) I - T curves during light on-off switching under 365 nm illumination and -10 V conditions; (c)(d) enlarged I - T curves in the range of 39~42 s and 8~12 s corresponding to light-off to light-on and light-on to light-off transition

图中的曲线和数据进行计算和分析后可知, 基于 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 材料的光电探测器具有最佳的光电流和响应度, 与未掺杂的 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 光电探测器性能相比, 前者的光暗电流比是后者的 2.6 倍。掺杂以及异质结的制备对增加载流子浓度有重要作用。表

3 为 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 紫外光电探测器在 365 nm 光照下的性能参数, 同时列出了其他紫外光电探测器的性能参数。本团队制备的 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 紫外光电探测器不仅制作工艺简单、成本低, 而且性能优异, 可以满足实际生活应用。

表 3 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 紫外光电探测器在 365 nm 光照下的性能参数及其与不同紫外光电探测器的性能比较
Table 3 Performance parameters of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ ultraviolet photodetector under 365 nm and comparison between our photodetector and other ultraviolet photodetectors

Photodetector	Photo-to-dark current ratio	Responsivity value / ($\text{A} \cdot \text{W}^{-1}$)	τ_r / s	τ_d / s	Ref.
ZnO NW array/CuSCN	100	7.5×10^{-3}	5×10^{-7}	6.7×10^{-6}	[29]
ZnO films	17.03	4.4×10^{-4}	4.17	11.01	[30]
ZnO nanowalls	38.96	6.11×10^{-1}	1.36	2.23	[31]
ZnO nanorods		1.98×10^{-1}	0.99	2.036	[20]
Ag microporous array structure electrode /MgZnO films			6-7	2-3	[32]
Zn-doped $\text{CuGaO}_2/\text{ZnO}$	4.5	0.12	0.8	0.4	[33]
$\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$	2.3	3.2	2.7	1.8	This work
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$	6	5.5	1.4	1.6	This work

4 结 论

本团队制备了基于 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2/\text{ZnO}$ 纳米棒紫外光电探测器, 其在光暗电流比和响应度等方面都优于 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 紫外光电探测器, 光暗电流比约为 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 的 2.6 倍, 光响应度相比 $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ 提高了 2.3 A/W。这是因为 Mg 掺杂减少了 Cr 空位, 提

高了 CuCrO_2 材料的电导率和载流子浓度。该探测器具有出色的紫外探测性能, 且在其他波段无响应, 具有优异的波长选择性, 在紫外检测方面可实现多种应用。

参 考 文 献

[1] Luo X S, Song J F, Tu X G, et al. Silicon-based traveling-wave photodetector array (Si-TWPDA) with

- parallel optical feeding[J]. *Optics Express*, 2014, 22(17): 20020-20026.
- [2] Zhou Q X, Zhao K F, Wu Y L, et al. Rapid magnetic enrichment and sensitive detection of Sudan pollutants with nanoscale zero valent iron-based nanomaterials in combination with liquid chromatography-ultraviolet detector[J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130900.
- [3] Liu H, Cao X, Wu H, et al. Innovative development on a p-type delafossite CuCrO_2 nanoparticles based triethylamine sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 324: 128743.
- [4] 段雨晗, 丛明煜, 蒋大勇, 等. 电压调制 ZnO 紫外探测器光响应截止波长的研究[J]. *光学学报*, 2020, 40(20): 2004001.
Duan Y H, Cong M Y, Jiang D Y, et al. Spectral response cutoff wavelength of ZnO ultraviolet photodetector modulated by bias voltage[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(20): 2004001.
- [5] 吴培培, 付永启, 杨俊. 基于表面等离子激元的石墨烯光电探测器研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(7): 0700002.
Wu P P, Fu Y Q, Yang J. Graphene photodetectors based on surface plasmons[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(7): 0700002.
- [6] 陈红云, 鲁玉, 李辰, 等. 多层 $\text{PtSe}_2/\text{TiO}_2$ 纳米棒肖特基结紫外光电探测器[J]. *光学学报*, 2020, 40(20): 2025001.
Chen H Y, Lu Y, Li C, et al. Multilayer $\text{PtSe}_2/\text{TiO}_2$ NRs Schottky junction for UV photodetector[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(20): 2025001.
- [7] Lu H, Tian W, Cao F R, et al. A self-powered and stable all-perovskite photodetector-solar cell nanosystem[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(8): 1296-1302.
- [8] Tang Y C, Zhao Z B, Hu H, et al. Highly stretchable and ultrasensitive strain sensor based on reduced graphene oxide microtubes-elastomer composite[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(49): 27432-27439.
- [9] Aksenov V P, Izmailov I V, Kanev F Y, et al. Optical vortex detector as a basis for a data transfer system: operational principle, model, and simulation of the influence of turbulence and noise[J]. *Optics Communications*, 2012, 285(6): 905-928.
- [10] Shen H, Shan C X, Li B H, et al. Reliable self-powered highly spectrum-selective ZnO ultraviolet photodetectors[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(23): 232112.
- [11] Jin Y Z, Wang J P, Sun B Q, et al. Solution-processed ultraviolet photodetectors based on colloidal ZnO nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(6): 1649-1653.
- [12] 王江, 罗林保. 基于氧化镓日盲紫外光电探测器的研究进展[J]. *中国激光*, 2021, 48(11): 1100001.
Wang J, Luo L B. Advances in Ga_2O_3 -based solar-blind ultraviolet photodetectors[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(11): 1100001.
- [13] Wei J X, Hu Z, Zhou W J, et al. Emission tuning of highly efficient quaternary Ag-Cu-Ga-Se/ZnSe quantum dots for white light-emitting diodes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 602: 307-315.
- [14] Hamada I, Katayama-Yoshida H. Energetics of native defects in CuAlO_2 [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2006, 376/377: 808-811.
- [15] Kim S Y, Lee J H, Kim J J, et al. Effect of Zn, Ni doping on the structural, electrical and optical properties of p-type CuCrO_2 powder and films[J]. *Archivos Argentinos De Pediatría*, 2014, 106(5): 416-421.
- [16] Cossuet T, Resende J, Rapenne L, et al. ZnO/ CuCrO_2 core-shell nanowire heterostructures for self-powered UV photodetectors with fast response[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(43): 1803142.
- [17] Liu W, Wen Z, Chen S, et al. Preparation and characterization of self-assembled ZnO nanowire devices: nanowire strain sensor and homogeneous p-n junction[J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(49): 495604.
- [18] Zu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature[J]. *Solid State Communications*, 1997, 103(8): 459-463.
- [19] Han M J, Duan Z H, Zhang J Z, et al. Electronic transition and electrical transport properties of delafossite $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 12\%$) films prepared by the sol-gel method: a composition dependence study[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(16): 163526.
- [20] Gu P, Zhu X H, Yang D Y. Vertically aligned ZnO nanorods arrays grown by chemical bath deposition for ultraviolet photodetectors with high response performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 815: 152346.
- [21] 韩美杰. 铜铁矿薄膜材料的制备和性能研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2013.
Han M J. Preparation and properties of delafossite films [D]. Shanghai: East China Normal University, 2013.
- [22] 张悦. 溶胶凝胶法制备 Mg 掺杂 CuCrO_2 透明导电薄膜及其物性研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2020.
Zhang Y. Studies on preparation of Mg doped CuCrO_2 transparent conductive films by sol-gel method and physical properties[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2020.
- [23] Shen Y W, Yan X Q, Bai Z M, et al. A self-powered ultraviolet photodetector based on solution-processed p-NiO/n-ZnO nanorod array heterojunction[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(8): 5976-5981.
- [24] Nie B, Hu J G, Luo L B, et al. Monolayer graphene film on ZnO nanorod array for high-performance Schottky junction ultraviolet photodetectors[J]. *Small*, 2013, 9(17): 2872-2879.
- [25] Arnold T, Payne D J, Bourlange A, et al. X-ray spectroscopic study of the electronic structure of CuCrO_2 [J]. *Physical Review B*, 2009, 79(7): 075102.
- [26] Scanlon D O, Watson G W. Understanding the p-type defect chemistry of CuCrO_2 [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(11): 3655-3663.
- [27] Meng Q G, Lu S F, Lu S H, et al. Preparation of p-type $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ bulk with improved thermoelectric

- properties by sol-gel method[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 63(1): 1-7.
- [28] Deng Z H, Fang X D, Tao R H, et al. Effect of Ca-doping on the structural and electrical properties of $\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.10$) ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(17): 5300-5304.
- [29] Yang Z, Wang M Q, Ding J J, et al. Semi-transparent ZnO-CuI/CuSCN photodiode detector with narrow-band UV photoresponse[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(38): 21235-21244.
- [30] Gu P, Zhu X H, Yang D Y. Effect of annealing temperature on the performance of photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO thin films[J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(1): 1-8.
- [31] 商世广, 高浪, 任卫, 等. ZnO 纳米墙的电化学沉积法制备及紫外探测性能分析[J]. *光学学报*, 2021, 41(7): 0716001.
- Shang S G, Gao L, Ren W, et al. Fabrication of ZnO nanowalls by electrochemical deposition and ultraviolet detection performance[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(7): 0716001.
- [32] 王丽嫣, 刘可为, 陈星, 等. 基于 Ag 微孔阵列结构电极的 MgZnO 紫外探测器制备和特性[J]. *发光学报*, 2021, 42(2): 201-207.
- Wang L Y, Liu K W, Chen X, et al. Fabrication and characteristics of MgZnO ultraviolet detector based on Ag microporous array structure electrode[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2021, 42(2): 201-207.
- [33] Wang X Y, Wu H D, Wang G X, et al. Study of the optoelectronic properties of ultraviolet photodetectors based on Zn-doped CuGaO_2 nanoplate/ZnO nanowire heterojunctions[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2020, 257(5): 1900684.