

ZnO 纳米线阵列/PVK 异质结紫外光探测器特性

袁兆林^{1,2*}, 胡宇杰¹, 吕季辉¹, 何文骞¹, 何剑锋^{1,2}, 徐能昌², 游胜玉^{1,2}¹东华理工大学软件学院, 江西 南昌 330013;²东华理工大学信息工程学院, 江西 南昌 330013

摘要 高性能、低成本的紫外光探测器在许多重要领域具有广泛的应用前景。首先采用简便的化学浴沉积法,在氧化铟锡(ITO)玻璃衬底上低温生长出良好取向的氧化锌纳米线阵列(ZNWAs)。ZnO 纳米线的直径为 30~60 nm,长度为 600~900 nm。在 ZNWAs 上沉积聚(9-乙烯咔唑)(PVK)薄膜,形成异质结紫外光探测器。结果表明:该器件对 365 nm 的紫外光显示出良好的响应。经计算可得,在 365 nm 波长处,该器件的灵敏度、响应度、探测率、响应时间和衰减时间分别为 15.33(电压为 0.05 V)、37.72 A/W(电压为 2 V)、 1.29×10^{12} Jones、12.6 s 和 34.2 s。

关键词 材料; 纳米材料; 氧化锌纳米线阵列; 异质结; 紫外光探测器

中图分类号 TN364

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.2204001

Characteristics of ZnO Nanowire Arrays/PVK Heterojunction Ultraviolet Photodetector

Yuan Zhaolin^{1,2*}, Hu Yujie¹, Lü Jihui¹, He Wenqian¹, He Jianfeng^{1,2}, Xu Nengchang²,
You Shengyu^{1,2}¹School of Software, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China;²School of Information Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China

Abstract The high-performance and low-cost ultraviolet photodetectors are promising for wide applications in many important fields. In this paper, well-aligned zinc oxide nanowire arrays (ZNWAs) were first grown on an indium tin oxide (ITO) coated glass substrate by a facile chemical bath deposition method at low temperature. The ZnO nanowires were 30~60 nm in diameter and 600~900 nm in length. Then poly(9-vinyl carbazole) (PVK) thin films were deposited on the ZNWAs, and a ZNWAs/PVK heterojunction ultraviolet photodetector was built. The results show that the ultraviolet photodetector displays good response to 365 nm light. By calculation, its sensitivity, responsivity, detectivity, response time, and decay time at a wavelength of 365 nm were 15.33 (voltage of 0.05 V), 37.72 A/W (voltage of 2 V), 1.29×10^{12} Jones, 12.6 s, and 34.2 s, respectively.

Key words materials; nanomaterials; ZnO nanowire arrays; heterojunction; ultraviolet photodetector

1 引言

紫外光探测器是一种非常重要的光电子器件,它在环境监测、热背景火焰探测和光通信等许多重要领域^[1-3]都有广泛应用。p-n 结型紫外光探测器具有响应速度快、工作频率高、饱和电流小、输入阻抗高、工作电压低等优点^[4],近年来引起人们极大的研究兴趣。

氧化锌(ZnO)是一种直接宽禁带半导体(室温下禁带约为 3.37 eV),有较大的激子束缚能(60 meV),

而且它具有化学和热稳定性好、无毒、容易制备等优点。近年来,已有大量关于 ZnO 的研究报道^[5-6]。目前,ZnO 被认为是用于紫外光探测器最有发展潜力的半导体材料之一。一般地,良好性能的 n 型 ZnO 半导体易获得,制备出稳定的 p 型 ZnO 仍存在很大困难,因此,发展 ZnO 同质结紫外光探测器有很大挑战。最近,研究人员将 n 型纳米结构 ZnO 与其他 p 型半导体结合,如 p 型氧化镍^[7]、氧化铜^[8]、氮化镓^[9]、硅^[10]和聚合物^[11-15]等,研制出多种高性能异质结紫外光探测器。

收稿日期: 2022-04-14; 修回日期: 2022-05-05; 录用日期: 2022-05-23

基金项目: 江西省自然科学基金(20212BAB201003)、江西省教育厅科研基金(GJJ190367)、东华理工大学博士科研启动基金(DHBK2019214)、东华理工大学研究生创新基金(YC2021-S624, DHYC-202229)

通信作者: *yzlyx98@sina.com

特别地,聚合物大多具有很大的吸光系数且易溶于有机溶剂,可用溶液法在低温下沉积薄膜。聚合物与纳米结构 ZnO 结合是发展低成本、高性能和大面积紫外光探测器的理想选择。聚(9-乙炔咪唑)(PVK)是一种 p 型聚合物,它具有良好的热稳定性、耐水性、化学稳定性和光电特性,而且成本低,在低温下可选择多种成膜技术产生高质量薄膜等,目前 PVK 已广泛用于发光二极管^[16]、太阳能电池^[17]和光电探测器^[18]。PVK 在紫外光区具有很强的吸收,与纳米结构 ZnO 形成异质结紫外光探测器,基于此有望取得高性能器件。当然,目前系统研究纳米结构 ZnO/PVK 异质结紫外光探测器性能的报道甚少,十分有必要对这类紫外光探测器进行研究探索。

本文首先采用化学浴沉积法制备出 ZnO 纳米线阵列(ZNWAs),然后在 ZNWAs 上旋涂 PVK 薄膜,形成 ZNWAs/PVK 薄膜异质结紫外光探测器,本文对该器件的性能进行了详细的研究。

2 实验

2.1 ZnO 纳米线阵列制备

将氧化锡(ITO)玻璃衬底切成 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 大小,在洗涤剂、去离子水、丙酮和异丙醇中分别超声清洗 15 min,吹干备用。制备 ZNWAs 的过程分为两步:

1) 制备 ZnO 籽晶层。将二水乙酸锌溶于无水乙醇中,磁力搅拌 2 h,形成浓度为 10 mmol/L 的溶液,将溶液旋涂在清洗干净的 ITO 玻璃衬底上,旋涂转速为 1800 r/min ,时间为 40 s,连续旋涂 3 次,随后将样品放入马弗炉中,在空气条件和 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 20 min。旋涂和退火过程再重复一次,在 ITO 玻璃衬底上得到 $50\sim 80\text{ nm}$ 厚的 ZnO 籽晶层。

2) 采用化学浴沉积法生长 ZNWAs。先配制 100 mL 浓度为 0.02 mol/L 的六水硝酸锌和六次甲基四胺混合水溶液倒入 200 mL 的烧杯中。将涂覆有 ZnO 籽晶层的 ITO 玻璃衬底插入溶液中,正面朝下。用铝箔纸封好烧杯口,立即放入水浴锅中,在 $93\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h。待自然冷却后,取出样品,用去离子水和无水乙醇交替冲洗几遍。将样品放入真空烘箱中,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 6 h。

2.2 ZnO 纳米线阵列/PVK 紫外光探测器制备

将 ZNWAs 置入马弗炉中,在空气条件和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 1 h。称量一定质量的 PVK 分散在三氯甲烷中,形成浓度为 30 mg/mL 的溶液,磁力搅拌 12 h。取少量 PVK 溶液,旋涂在退火处理过的 ZNWAs 上,旋涂转速为 2000 r/min ,时间为 40 s。随后将样品放入真空烘箱中,在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 10 min。最后,将样品置入有机多功能成膜设备中蒸镀金(Au)电极,真空度为 $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$,电极的厚度约为 100 nm ,得到 ITO/ZNWAs/PVK/Au 结构的紫外光探测器。图 1 是制备的紫外光探测器的示意图, E 为外接电源电压。

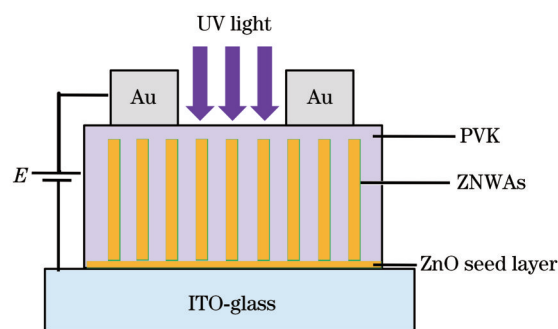


图1 ITO/ZNWAs/PVK/Au 紫外光探测器示意图

Fig. 1 Diagram of ITO/ZNWAs/PVK/Au UV photodetector

2.3 材料与器件表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、紫外-可见分光光度计对材料的相关特性进行测试分析。利用 Keithley 2400 半导体特性测试仪检测器件的电流-电压(I - V)和电流-时间(I - t)特性。一个功率为 12 W 的手持紫外灯用作光源,波长为 365 nm ,它的辐照度使用 UVA365 辐照计进行标定。采用锁相放大器和单色仪组合的测量系统测试器件的光谱响应。

3 分析与讨论

首先对制备的 ZNWAs 的形貌和结构进行测试分析。图 2 显示的是 ZNWAs 的 FESEM 形貌和 XRD 图。图 2(a)为 ZNWAs 的低倍俯视 FESEM 表面形貌图。从图中可以看出,大量的 ZnO 纳米线致密地生长在 ITO 玻璃衬底上。为了进一步观察 ZnO 纳米线形貌,检测了样品相应的高倍 FESEM 表面形貌,如图 2(b)所示。可以观察到 ZnO 纳米线顶端截面呈六边形。通过测量和统计得到纳米线的直径在 $30\sim 60\text{ nm}$ 范围。ZNWAs 的截面形貌显示在图 2(c)。可以看出,大部分 ZnO 纳米线沿近似垂直于衬底的方向生长在衬底上,纳米线的长度在 $600\sim 900\text{ nm}$ 范围。这些结果证实在 ITO 玻璃基底上成功生长出良好取向的 ZNWAs。另外,ZNWAs 的 XRD 图谱呈现在图 2(d),从图中可以观察到 5 个明显的衍射峰。经比对,5 个衍射峰分别为六方纤锌矿结构 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(103)衍射峰,与 ZnO 的标准谱图(JCPDS No. 36-1451)的衍射峰一致,并注意到(002)衍射峰相对较强,说明 ZnO 纳米线沿着它的 c 轴择优取向生长。

图 3 是 ZNWAs、PVK 和 ZNWAs/PVK 膜的紫外-可见吸收光谱。从图中可以观察到 ZNWAs、PVK 和 ZNWAs/PVK 膜对紫外光有较强的吸收,在可见光区吸收较弱。ZNWAs/PVK 膜对紫外光的吸收强度明显大于 ZNWAs 和 PVK,这是由于 ZNWAs/PVK 混合膜中,ZNWAs、PVK 都对紫外光产生吸收,导致叠加效应^[15]。另外还可以观察到 ZNWAs 和 ZNWAs/PVK 膜陡峭的吸收边都处在 370 nm 附近,并发现 ZNWAs/PVK 的吸收边位置相对 ZNWAs 的吸收边有微小的红

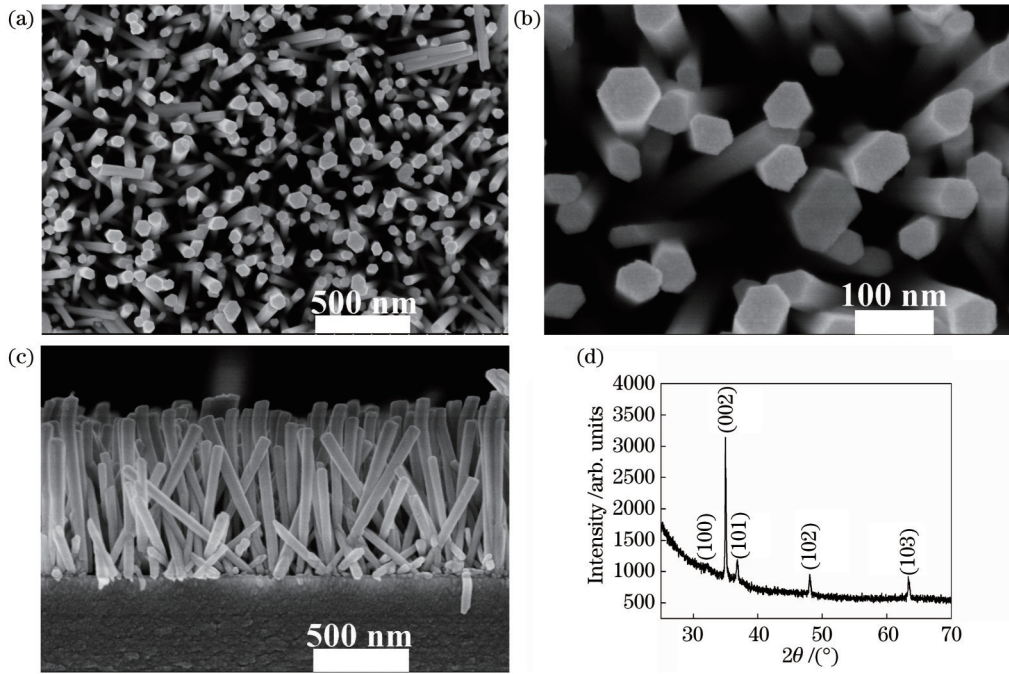


图 2 ZnO 纳米线阵列的 FESEM 和 XRD 图。(a)低倍 FESEM 图; (b)高倍 FESEM 图; (c)截面 FESEM 图; (d) XRD 图谱
Fig. 2 FESEM and XRD patterns of ZNWAs. (a) Low-magnification FESEM image; (b) high-magnification FESEM image; (c) cross-sectional FESEM image; (d) XRD pattern

移。通过以前报道的方法^[19]计算出 ZNWAs 的光学带隙约为 3.28 eV。

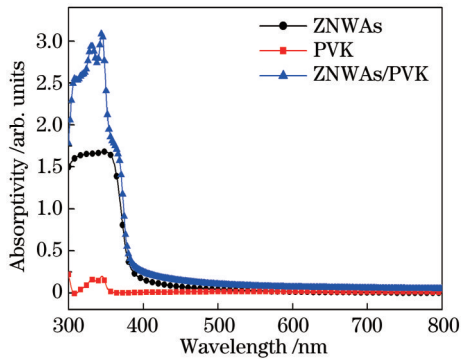


图 3 ZNWAs、PVK 和 ZNWAs/PVK 膜的紫外-可见吸收光谱
Fig. 3 UV-visible absorption spectra of ZNWAs, PVK, and ZNWAs/PVK films

为了分析 ITO/ZNWAs/PVK/Au 紫外光探测器性能,首先测试了器件的光谱响应,如图 4 所示。可以明显地看到该器件对近紫外光有很高的响应,在波长 365 nm 附近紫外光产生的最大响应度约为 36.7 A/W。

图 5 显示的是在 -2~2 V 偏压下,ITO/ZNWAs/PVK/Au 紫外光探测器在暗态和 365 nm 紫外光照射下的电流(I)-电压(V)特性曲线。可以发现所有偏压下的器件暗态电流都较小。当处于紫外光照射下,器件的电流迅速增大。在偏压为 0.05 V 时,器件从 0.21 μA 的暗态电流迅速上升至 3.43 μA 光照电流,说明此器件对紫外光有非常好的响应和较强的光电转换

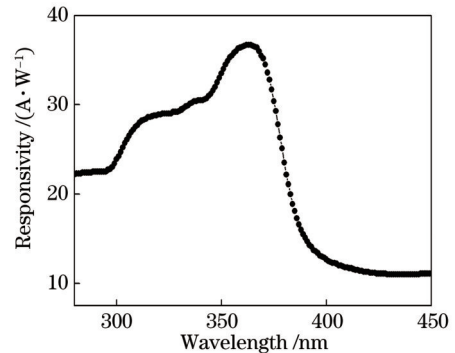


图 4 ITO/ZNWAs/PVK/Au 紫外光探测器在 2 V 下的光谱响应

Fig. 4 Spectral response of ITO/ZNWAs/PVK/Au UV photodetector at 2 V

能力^[20]。为了定量评价该器件性能,分别计算灵敏度(S)、光响应度(R_λ)、探测率(D^*)和外量子效率(EQE)^[19, 21-25]:

$$S = \frac{I_{UV} - I_d}{I_d}, \quad (1)$$

$$R_\lambda = \frac{I_{UV} - I_d}{P_{in}A}, \quad (2)$$

$$D^* = \frac{R_\lambda \sqrt{A}}{\sqrt{2qI_d}}, \quad (3)$$

$$EQE = \frac{hcR_\lambda}{q\lambda}, \quad (4)$$

式中: I_{UV} 、 I_d 、 P_{in} 、 A 、 q 、 h 、 c 和 λ 分别是器件在紫外光照射下的电流、暗电流、辐照度、器件有效面积、电子电

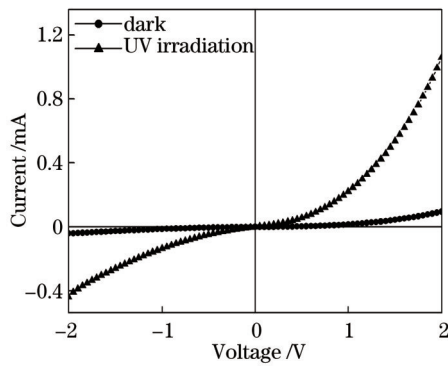


图 5 ITO/ZNWAs/PVK/Au 紫外光探测器在暗态和 365 nm 紫外光(辐照度:71.2 μW/cm²)照射下的 I-V 特性

Fig. 5 I-V characteristics of ITO/ZNWAs/PVK/Au UV photodetector in dark and under 365 nm UV irradiation (irradiance: 71.2 μW/cm²)

表 1 几种 p-n 异质结紫外光探测器的主要性能参数比较

Table 1 Comparison of main performance parameters for several p-n heterojunction UV photodetectors

Device type	Responsivity $R_A / (\text{A} \cdot \text{W}^{-1})$	Detectivity $D^* / (\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1})$	EQE	Reference
n-ZnO thin films/p-Si	0.07500	6.44×10^9	0.25	Ref. [25]
n-ZNWAs/p-NiO	0.00140	—	—	Ref. [7]
n-ZnO/p-GaN	0.00151	1.14×10^{10}	—	Ref. [9]
n-ZNWAs/p-PVK	37.72000	1.29×10^{12}	128	This work

为了评价 ITO/ZNWAs/PVK/Au 紫外光探测器对 365 nm 紫外光的响应特性,在 1.75 V 偏压下周期性打开和关闭紫外灯,记录器件电流随时间的变化,器件的电流-时间(I-t)特性显示在图 6(a)。可以看出,当器件开始处于紫外灯照射时,器件的电流迅速上升,然后趋近稳定,关闭紫外灯,器件处于暗态,它的电流快速下降到初始值。这表明该器件对 365 nm 紫外光具有快速、可重复和稳定的响应。为了定量分析器件的响应与恢复速度,将器件的光响应时间(τ_r)定义为器

件在紫外光开启时其峰值电流的 10% 上升到峰值电流的 90% 所需的时间,衰减时间(τ_f)定义为器件在紫外光关闭时其峰值电流的 90% 下降到 10% 所需的时间^[26-29]。从图 6(a)中选取一个紫外灯开关周期,对相应的器件电流进行归一化,典型的归一化响应呈现在图 6(b)。通过分析计算得到器件的 τ_r 和 τ_f 分别为 12.6 s 和 34.2 s。可以看出,该探测器对 365 nm 紫外光具有良好的响应和恢复能力。

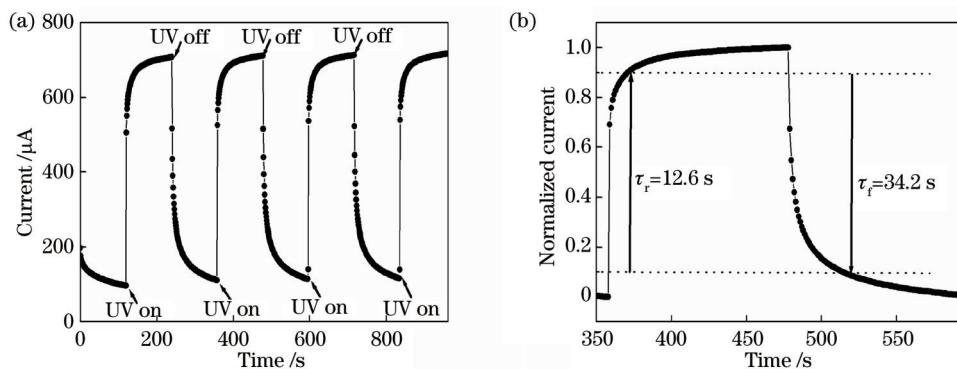


图 6 在 1.75 V 下,ITO/ZNWAs/PVK/Au 紫外光探测器在 365 nm 紫外光(辐照度:71.2 μW/cm²)照射下的时间相关的光电流响应。(a)周期开启和关闭紫外光下器件的 I-t 特性;(b)一个典型的归一化响应

Fig. 6 Time-dependent photocurrent response of ITO/ZNWAs/PVK/Au UV photodetector under 365 nm UV irradiation (irradiance: 71.2 μW/cm²) at 1.75 V. (a) I-t characteristic of device by turning on and off UV light periodically; (b) typical normalized response

4 结 论

采用化学浴沉积法在 ITO 玻璃基底上成功生长出良好取向的 ZNWAs, 将其与 PVK 混合, 形成 ZNWAs/PVK 异质结紫外光探测器。该器件对 365 nm 紫外光具有良好的响应。在 365 nm 波长处, 该器件的光响应度、探测率和外量子效率分别高达 37.72 A/W、 $1.29 \times 10^{12} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 和 128。该器件具有优异性能的主要原因是 ZNWAs/PVK 对紫外光有很强的吸收能力, ZNWAs 具有良好的电学性能, 还能够为光生电子提供大量的较短和直接输运路径, 并且采用的径向异质结结构提高了紫外光探测器的光电响应性能。该器件未来有望在相关领域得到应用, 也为发展高性能和低成本 ZnO 基异质结紫外光探测器提供思路和参考。

参 考 文 献

- [1] Peng L, Hu L F, Fang X S. Low-dimensional nanostructure ultraviolet photodetectors[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(37): 5321-5328.
- [2] Wang X, Huang J, Li J, et al. Effect of organic electron blocking layers on the performance of organic photodetectors with high ultraviolet detectivity[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(7): 075102.
- [3] Alaie Z, Nejad S M, Yousefi M H. Recent advances in ultraviolet photodetectors[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 29: 16-55.
- [4] Guo F W, Yang B, Yuan Y B, et al. A nanocomposite ultraviolet photodetector based on interfacial trap-controlled charge injection[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(12): 798-802.
- [5] 汤洋. 快速电沉积氧化锌纳米柱及其非辐射复合[J]. *光学学报*, 2020, 40(16): 1616001.
Tang Y. Fast electrochemical deposition and non-radiative recombination of ZnO nanorods[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(16): 1616001.
- [6] 孙立奇, 王登魁, 房丹, 等. CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线快速响应的紫外光电探测器[J]. *中国激光*, 2022, 49(13): 1303001
Sun L Q, Wang D K, Fang D, et al. Quantum dots modified ZnO based fast-speed response ultraviolet photodetector[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(13): 1303001.
- [7] Chen Z, Li B R, Mo X M, et al. Self-powered narrowband p-NiO/n-ZnO nanowire ultraviolet photodetector with interface modification of Al_2O_3 [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(12): 123504.
- [8] Ji Y X, Jung U, Xian Z P, et al. Ultraviolet photodetectors using hollow p-CuO nanospheres/n-ZnO nanorods with a pn junction structure[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 304: 111876.
- [9] Huang Y, Zhang L C, Wang J B, et al. Enhanced photoresponse of n-ZnO/p-GaN heterojunction ultraviolet photodetector with high-quality CsPbBr_3 films grown by pulse laser deposition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 802: 70-75.
- [10] Ko K B, Ryu B D, Han M, et al. Inserting dome shape microstructure for enhancement of ultraviolet photodetector performance of n-ZnO nanorods/p-Si heterojunction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 823: 153884.
- [11] Belhaj M, Dridi C, Yatskiv R, et al. The improvement of UV photodetection based on polymer/ZnO nanorod heterojunctions[J]. *Organic Electronics*, 2020, 77: 105545.
- [12] Li H G, Wu G, Chen H Z, et al. Polymer/ZnO hybrid materials for near-UV sensors with wavelength selective response[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 160(1): 1136-1140.
- [13] Dhar S, Majumder T, Mondal S P. Graphene quantum dot-sensitized ZnO nanorod/polymer Schottky junction UV detector with superior external quantum efficiency, detectivity, and responsivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(46): 31822-31831.
- [14] Nasirian S, Hadizadeh F. A cheap self-powered UV-photodetector based on layer-by-layer arrangement of polyaniline and ZnO[J]. *Polymer*, 2022, 245: 124699.
- [15] Zhang M, Zhang D Z, Jing F Y. Hybrid photodetector based on ZnO nanofiber polymers with high spectrum selectivity[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(15): 1677-1679.
- [16] Liu Y Y, Lan L H, Liu B C, et al. Improved performance of inverted quantum dot light-emitting diodes by blending the small-molecule and polymer materials as hole transport layer[J]. *Organic Electronics*, 2020, 80: 105618.
- [17] Pan Z W, Gao H, Yang Y Y, et al. Phenylfluorenamine-functionalized poly(N-vinylcarbazole)s as dopant-free polymer hole-transporting materials for inverted quasi-2D perovskite solar cells[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 69: 123-131.
- [18] Pradhan B, Sharma A K, Ray A K. A simple hybrid inorganic-polymer photodiode[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(16): 165308.
- [19] Yin L, Ding H S, Yuan Z L, et al. A simple and transparent well-aligned ZnO nanowire array ultraviolet photodetector with high responsivity[J]. *Optical Materials*, 2018, 80: 149-153.
- [20] Yuan Z L, Wang W, Wu H, et al. A solution-processed ZnO quantum dots ultraviolet photodetector with high performance driven by low operating voltage[J]. *Materials Letters*, 2020, 278: 128413.
- [21] Xu X J, Chen J X, Cai S, et al. A real-time wearable UV-radiation monitor based on a high-performance p-CuZnS/n-TiO₂ photodetector[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(43): 1803165.
- [22] 林亚楠, 吴亚东, 程海洋, 等. PdSe₂ 纳米线薄膜/Si 异质结近红外集成光电探测器[J]. *光学学报*, 2021, 41(21): 2125001.
Lin Y N, Wu Y D, Cheng H Y, et al. Near-infrared integrated photodetector based on PdSe₂ nanowires film/Si heterojunction[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(21):

- 2125001.
- [23] Ma N, Yang Y. Enhanced self-powered UV photoresponse of ferroelectric BaTiO₃ materials by pyroelectric effect[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 352-359.
- [24] Shahid M, Cheng J, Li T J, et al. High photodetectivity of low-voltage flexible photodetectors assembled with hybrid aligned nanowire arrays[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(24): 6510-6519.
- [25] Hazra P, Singh S K, Jit S. Ultraviolet photodetection properties of ZnO/Si heterojunction diodes fabricated by ALD technique without using a buffer layer[J]. *JSTS: Journal of Semiconductor Technology and Science*, 2014, 14(1): 117-123.
- [26] Liu Q F, Gong M G, Cook B, et al. Oxygen plasma surface activation of electron-depleted ZnO nanoparticle films for performance-enhanced ultraviolet photodetectors [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2017, 214(11): 1700176.
- [27] Li F Z, Meng Y, Kang X L, et al. High-mobility In and Ga co-doped ZnO nanowires for high-performance transistors and ultraviolet photodetectors[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(30): 16153-16161.
- [28] Wu H, Yuan Z L, Wang B Y, et al. Synthesis of single-crystalline ZnO nanoflowers for a superhigh-sensitivity ultraviolet photodetector application[J]. *Optical Materials*, 2021, 122: 111683.
- [29] Ling C C, Guo T C, Shan M X, et al. Oxygen vacancies enhanced photoresponsive performance of ZnO nanoparticles thin film/Si heterojunctions for ultraviolet/infrared photodetector[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 1224-1231.