

蓝宝石衬底上水平生长 ZnO 纳米线及 紫外敏感性能研究*

邓 宏^{1,†} 唐 斌^{1,2} 程 和¹ 韦 敏¹ 陈金菊¹

(1 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

(2 西南石油大学理学院, 成都 610500)

摘要: 在无催化剂条件下,采用化学气相沉积(CVD)方法在蓝宝石(110)衬底上制备了 ZnO 纳米线. X 射线衍射(XRD)图谱上只有 ZnO 的(100)衍射峰和(110)衍射峰. 扫描电子显微镜分析表明, ZnO 纳米线在蓝宝石衬底上水平生长. 在样品上蒸镀了金叉指电极,以 256nm 的紫外光作为光源,测试了样品的紫外光敏感性能,研究表明水平生长的 ZnO 纳米线对紫外光具有较快的响应,在 5V 偏压下,光电流与暗电流比为 30;当波长为 354nm 时光响应度达到最大值为 0.56A/W.

关键词: ZnO 纳米线; 紫外敏感; *I-V* 特性; 光响应度

PACC: 7360L; 8115H; 7970

中图分类号: O462 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2007)01-0056-04

1 引言

ZnO 为直接宽禁带半导体材料,室温下禁带宽度达到 3.37eV,束缚激子结合能高达 60meV,这些本征的优点使其在紫外光电子应用方面有巨大的价值^[1~3]. 其晶体结构属六方晶系的纤锌矿型,晶格常数 $a = 3.2496\text{nm}$, $c = 5.2065\text{nm}$,其禁带宽度和晶格常数与 GaN 非常相近,而 GaN 熔点在 1600℃ 以上,热稳定性差,600℃ 开始缓慢分解,而且缺乏合适的衬底材料. ZnO 半导体材料克服了以上的缺点,成为近年来研究的热点材料之一. 而对于 ZnO 纳米线,从理论上可以推测,其电子态密度分布更集中,激子束缚能愈大,并且激子共振更强烈,因而他们的吸收、发光等光跃迁谱更窄化,光与物质的相互作用更有效^[4]. 这意味着 ZnO 纳米线用于激光器、紫外探测器、光学调制器、光开关等光电子器件中具有更优越的性能. 目前,关于 ZnO 纳米线制备的报道很多,但是大多数生长出的 ZnO 纳米线都是近乎垂直生长,水平生长的 ZnO 纳米线的报道很少. 而且水平生长的时候往往采用诱导方式, Nikoobakht 等人^[5]在蓝宝石衬底上先刻蚀出平行的纳米尺度金线作为催化剂,在金纳米线的诱导下实现了 ZnO 纳米线的水平生长. 在我们没有催化剂和任何诱导条件

下采用 CVD 方法制备出了水平生长的 ZnO 纳米线,而且研究表明,样品对紫外光的响应速度很快,灵敏度很高,光响应度大. 说明我们制备出的 ZnO 纳米线在紫外探测方面具有实用价值.

2 实验

实验在水平管式炉中进行,以蓝宝石(110)做衬底,先用 HF 溶液浸泡 2min,再分别用酒精与丙酮超洗干净. 将高纯度的 ZnO(>99.95%)粉末装在氧化铝舟中,舟放入管式炉的恒温中心位置,基片放在距 ZnO 源气路下游 10~15cm 的位置. 实验中采用高纯度 Ar 气(99.99%)做保护气体和反应物的携带气体. 氧化铝炉管内保持 26664.4~39996.6Pa 的真空,炉管升温速率为 20℃/min,源温度升至 1350℃(基片温度为 700℃)开始通 Ar 气,流量为 40sccm,沉积 30min,自然冷却得到样品. 采用英国 Bede D1 System X 射线衍射仪以及日本 JEOL-EDAX 扫描电子显微镜对样品的结构和形貌进行表征. 在样品上用金蒸镀了叉指电极,样品的有效感光面积为 33mm²,光源采用波长为 256nm 8W 的紫外灯,对样品进行紫外敏感性能研究. 并采用氙-溴钨复合光源,以 Si 紫外增强标准探测器为参照,测试了样品的光响应谱.

* 国家自然科学基金(批准号:60390073),四川省应用基础研究(批准号:JY0290681)和预研基金(批准号:ZJ0508)资助项目

† 通信作者. Email:hdeng@uestc.edu.cn

2006-07-28 收到,2006-09-04 定稿

3 结果与分析

图 1 是样品的扫描电子显微镜照片. 从照片上可以发现: ZnO 纳米线的直径在 20~100nm, 长度大于 1.5 μm . ZnO 纳米线明显与蓝宝石衬底表面平行, 排列整齐, 与报道中常见的直立生长完全不同^[6].

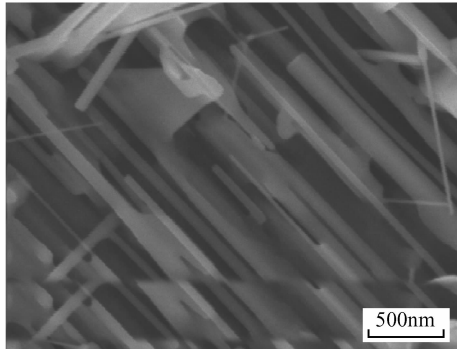


图 1 ZnO 纳米线 SEM 照片

Fig.1 SEM photograph of the ZnO nanowires

图 2 为样品的 XRD 测试结果, 图谱中, 只有在 31.72° 出现了 ZnO(100) 的衍射峰和 36.16° 的地方出现了 ZnO(101) 的衍射峰, 说明 ZnO 纳米线的结晶度非常高. 在 34.40° 附近没有出现 ZnO(002) 的衍射峰, 根据 XRD 衍射理论, 只有当 ZnO(002) 晶面与衬底表面平行的时候才观测不到该晶面的衍射峰, 因此证实了该研究中的 ZnO 纳米线 *c* 轴平行衬底表面.

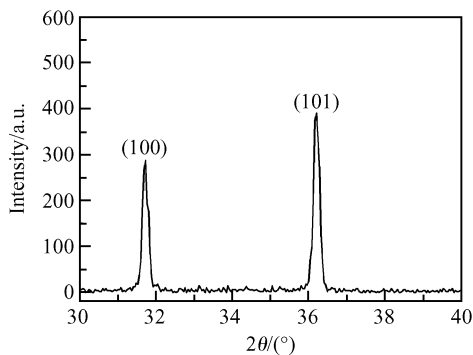


图 2 ZnO 纳米线 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the ZnO nanowires

在生长过程中没有使用任何催化剂, 所以 ZnO 纳米线不是按 V-S-L^[7] 机理生长而是按 V-L^[8] 机理生长的, 即蓝宝石基片温度在 700°C 时, 基片位置处的气相过饱和度适中, 分解的 ZnO 以气相存在于基片周围. 气相 ZnO 先沉积在蓝宝石衬底的缺陷处成

核, 然后沿 ZnO 的 [001] 方向择优生长^[6] 成 ZnO 纳米线.

图 3 是电极结构示意图, ZnO 纳米线的方向在两电极之间. 图 4 是在 -5~5V 偏压下的 *I*-*V* 曲线. 可以看出, 暗电流和光电流曲线都是呈线性特性, 说明叉指电极和 ZnO 纳米线之间形成欧姆接触. 电压为 5V 时, 样品的暗电流为 8 μA . 当用 256nm 的紫外光照射样品时, 光电流为 240 μA . 光电流与暗电流比为 30, 而相同条件下 ZnO 薄膜的光电流与暗电流比一般在 3~8. ZnO 纳米线具有高的灵敏度主要是由于入射光在 ZnO 纳米线上有更大的光照面, 俘获的光子数目比 ZnO 薄膜多, 产生的光生电子-空穴对比 ZnO 薄膜多, 同时, 纳米线中的光生电子传输较薄膜受到更小的晶界散射. 图 5 是样品对 256nm 的光电流-时间响应曲线. 当样品加上 5V 的偏压, 电流在 50ms 的时间内从 8 μA 上升到 217.3 μA , 紫外灯关闭时, 电流在 20ms 的时间内从 240 μA 降到 23.7 μA . 由此可见水平生长的 ZnO 纳米线对紫外光具有较快速的响应. 同时, 光电流在上升和衰减的过程中都有一定的时间延迟, 这一现象与 ZnO 纳米线表面吸附的氧有关^[9,10].

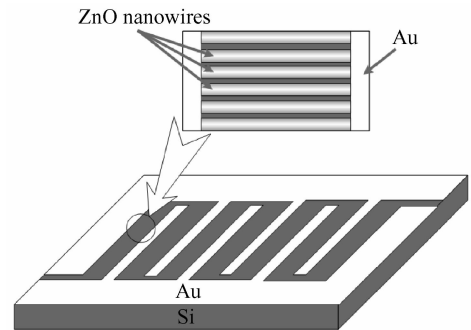


图 3 电极结构示意图

Fig.3 Sketch of Au electrode

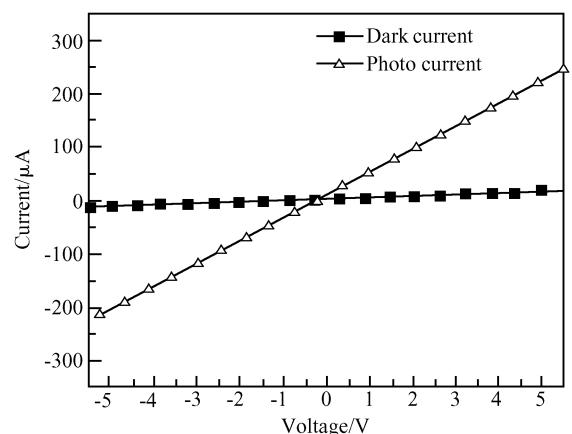


图 4 样品的 *I*-*V* 曲线

Fig.4 *I*-*V* curves of the sample

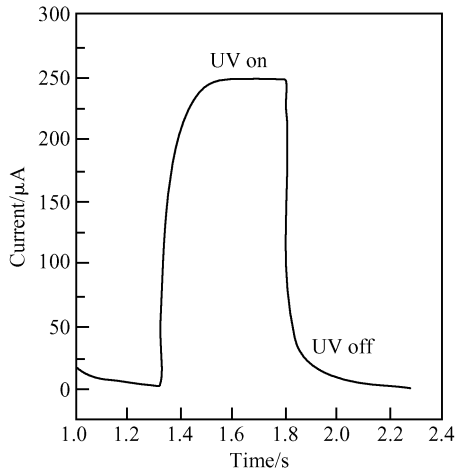


图 5 256nm 时光电流-时间响应曲线
Fig. 5 Photo-respond curve at 256 nm

图 6 是样品在 250~550nm 波长范围的光响应谱线. 在 250~354nm 范围内, 纳米线的光响应度随光源波长的增加而变大, 当波长为 354nm 时光响应度达到最大值 0.56A/W. 随后样品的响应度开始下降, 当波长大于 450nm 时, 响应度降到 0.14A/W. ZnO 微管的光响应度在波长为 366nm 时达到最大值 0.161A/W^[11]. ZnO 纳米线比微管的光响应度高是因为纳米线比微管有更大的受光面.

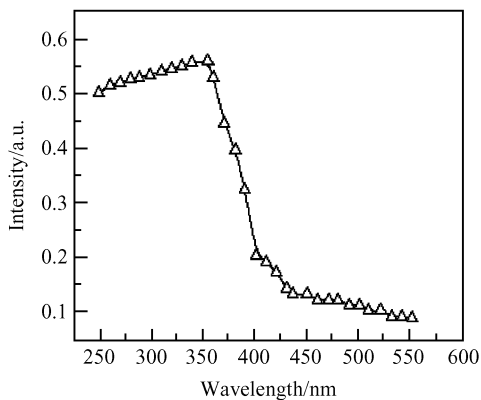


图 6 ZnO 纳米线的光响应谱
Fig. 6 Sensitivity of the response spectrum of the ZnO nanowires

4 结论

在无催化剂的条件下, 采用化学气相沉积 (CVD) 方法在蓝宝石 (110) 衬底上制备了 ZnO 纳米线. 通过 X 射线衍射与扫描电子显微镜分析手段, 证实了 ZnO 纳米线平行衬底表面生长. 通过对样品的紫外光响应测试, 发现平行衬底表面生长的 ZnO 纳米线不仅具有很高的光电流与暗电流比 (其值为 30), 而且在 354nm 时光响应度达到 0.56A/W. 说明 ZnO 纳米线在紫外探测方面具有潜在的应用价值.

参考文献

- [1] Reynolds D C, Look D C, Jogai B, et al. Similarities in the bandedge and deep-center photo-luminescence mechanisms of ZnO and GaN. *Solid State Commun*, 1997, 101(9): 643
- [2] Reynolds D C, Look D C, Jogai B, et al. Time-resolved photoluminescence lifetime measurements of the Γ_5 and Γ_6 free excitons in ZnO. *J Appl Phys*, 2000, 88(4): 2152
- [3] Zhang X T, Liu Y C, Zhi Z Z, et al. Resonant Raman scattering and photoluminescence from high-quality nanocrystalline ZnO thin films prepared by thermal oxidation of ZnS thin films. *J Phys D: Appl Phys*, 2001, 34: 34302
- [4] Shen Xuechu. *Spectrum and optics character of the semiconductor*. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2002 (in Chinese) [沈学础. 半导体光谱和光学性质. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2002]
- [5] Nikoobakht B, Michaels C A, Stranicka S J, et al. Horizontal growth and *in situ* assembly of oriented zinc oxide nanowires. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(15): 3244
- [6] Wang Buguo, Zhong Weizhu, Shi Erwe, et al. Polar growth and twinning mechanisms of ZnO crystals under hydrothermal conditions. *Journal of Synthetic Crystals*, 1997, 26(2): 102
- [7] Dai Y, Zhang Y, Bai Y Q, et al. Bicrystalline zinc oxide nanowires. *Chem Phys Lett*, 2003, 375: 96
- [8] Dai Y, Zhang Y, Li Q K, et al. Synthesis and optical properties of tetrapod like zinc oxide nanorods. *Chem Phys Lett*, 2002, 358: 83
- [9] Sharma P, Sreenivas K. Analysis of ultraviolet photoconductivity in ZnO films prepared by unbalanced magnetron sputtering. *J Appl Phys*, 2003, 93(7): 3963
- [10] Li Q H, Gao T, Wang Y G, et al. Adsorption and desorption of oxygen probed from ZnO nanowires films by photocurrent measurement. *Appl Phys Lett*, 2005, 86, 123117: 1
- [11] Gao Hui, Deng Hong, Li Yan. ZnO Schottky barrier UV photodetector. *Chinese Journal of Luminescence*, 2005, 26(1): 135

Horizontal Growth and Ultraviolet Sensitivity Characteristics of ZnO Nanowires on Sapphire Substrates *

Deng Hong^{1,†}, Tang Bin^{1,2}, Cheng He¹, Wei Min¹, and Chen Jinju¹

(1 *National Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science
and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

(2 *School of Science, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China*)

Abstract: ZnO nanowires were synthesized without any kind of catalyst on a-plane sapphire substrate by chemical vapor deposition (CVD). Only the (100) and (101) diffraction peaks of ZnO were found on the XRD patterns of the samples. SEM images show that the ZnO nanowires are parallel to the sapphire substrate. Following the deposition of Au finger electrodes on the samples, the samples' UV-sensitive performance was detected with a wavelength of illumination of 256nm. The results show that the ZnO nanowires respond very fast to UV-light, the ratio of photo current to dark current is about 30 at 5V, and the maximum photo-responsibility is of 0.56 A/W at 354nm.

Key words: ZnO nanowires; ultraviolet; *I-V* characteristic; photo-responsibility

PACC: 7360C; 8115H; 7970

Article ID: 0253-4177(2007)01-0056-04

* Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (No.60390073), the Application Basic Research Program of Sichuan Province (No.JY0290681), and the Advanced Research Foundation of China (No. ZJ0508)

† Corresponding author. Email:hdeng@uestc.edu.cn

Received 28 July 2006, revised manuscript received 4 September 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics