

文章编号: 1000-7032(2018)03-0369-06

ZnO 纳米棒的制备及紫外探测性能

方向明^{1,2}, 范怀云¹, 高世勇^{1*}, 万永彪¹, 张 勇¹, 矫淑杰¹, 王金忠¹

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 太原学院 物理系, 山西 太原 030032)

摘要: 通过水热法在 ITO 衬底上成功合成了 ZnO 纳米棒, 并以 ITO 为电极制备了 ZnO 纳米棒紫外探测器件。在室温下测试了所制备器件对紫外光的响应性能。测试结果表明, ZnO 纳米棒对紫外光有很好的光响应, 在 0 V 附近, ZnO 纳米棒紫外探测器的灵敏度能达到 1 500。此外, 通过循环测试可以观测到 ZnO 纳米棒紫外探测器具有良好的重复性和稳定性。

关键词: ZnO 纳米棒; 水热法; 紫外探测器

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183903.0369

Fabrication and Ultraviolet Detection of ZnO Nanorods

FANG Xiang-ming^{1,2}, FAN Huai-yun¹, GAO Shi-yong^{1*}, WAN Yong-biao¹,
ZHANG Yong¹, JIAO Shu-jie¹, WANG Jin-zhong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Department of Physics, Taiyuan College, Taiyuan 030032, China)

* Corresponding Author, E-mail: gaoshiyong@hit.edu.cn

Abstract: ZnO nanorods (NRs) were successfully fabricated on ITO substrates by hydrothermal method, and UV detector of ZnO NRs was prepared with ITO as electrode. The UV properties of the devices were tested at room temperature. The results confirm that the ZnO NRs have an excellent response to UV light and the sensitivity of ZnO NRs UV detectors can reach 1 500 closing to 0 V. In addition, it can be seen that the ZnO NRs UV detector has good repeatability and stability in the cycle test.

Key words: ZnO nanorods; hydrothermal; UV detector

1 引 言

紫外探测器是国防预警与跟踪、环境监测、电力工业以及生命科学等领域急需的关键部件^[1]。因此, 紫外探测器的研究一直以来受到了广泛的关注。与现有真空紫外探测器件相比, 基于半导体材料的固态紫外探测器件具有重量小、功耗低、量子效率高和便于集成等优势^[2]。作为一种重

要的 II-VI 族半导体材料, ZnO 禁带宽度为 3.37 eV, 且具有激子束缚能大(60 meV)、熔点高、对紫外光特别敏感等特点; 另外, ZnO 具有较高的热稳定性和化学稳定性, 且其原料充足、价格便宜、制备方法多样并且简单^[3]。因而在紫外探测器方面也引起了关注, 被大量研究。相比于其他结构材料, 纳米结构材料会赋予材料表面效应^[4]、体积效应^[5]、量子尺寸效应^[6]等特性。一维纳米结

收稿日期: 2017-07-11; 修订日期: 2017-08-27

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(E2015002)资助项目

Supported by Natural Foundation of Heilongjiang Province of China(E2015002)

构材料,尤其是纳米棒由于其良好的光学^[7]、电学^[8]、机械^[9]和磁学^[10]性能成为近年来国内外研究的热点之一。此外,纳米棒结构材料具有大的比表面积和高的电子传输速度,被认为是在光电探测领域具有高灵敏和快速响应的新结构材料^[11]。

目前,ZnO 纳米棒主要通过热蒸发^[12]、气相沉积^[13]、化学浴沉积^[14]、电沉积^[15]和水热生长^[16]等方法获得。其中水热合成法与其他生长 ZnO 纳米棒方法相比,具有工艺和设备简单、反应温度低、操作容易等优点。另外,通过控制水热反应的温度、时间和反应浓度等,能够有效地控制 ZnO 纳米棒的长度和形貌,并且能够实现大面积制备^[17]。因此,水热合成法是制备 ZnO 纳米棒的理想方法。

本文通过低温水热法在 ITO 衬底上制备 ZnO 纳米棒阵列,进一步制备紫外探测器件。通过在暗光和紫外光(365 nm)照射下测试器件的电流变化,研究 ZnO 纳米棒紫外探测器对紫外光的响应特性,并对其稳定性和重复性进行了测试。此外,对 ZnO 纳米棒紫外探测器的相关机理也进行了分析。

2 实 验

2.1 ITO 上 ZnO 纳米棒的制备

首先,通过磁控溅射在 ITO 衬底上制备 ZnO 种子层,用少量丙酮、无水乙醇和去离子水对 ITO 衬底分别超声清洗 10 min,将洗净的衬底用氮气吹干后放入磁控溅射真空室,沉积一层 ZnO 薄膜作为种子层。然后,分别配制 0.03 mol/L 的醋酸锌($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)和六次甲基四胺($C_6H_{12}N_4$)溶液,将两种溶液混合搅拌 10 min 后倒入 50 mL 反应釜中,之后把沉积有 ZnO 种子层的 ITO 衬底竖直放入溶液中,并将反应釜放置于 95 °C 的干燥箱中反应 10 h。待反应温度降至室温后取出样品,在空气中自然干燥。

2.2 ZnO 纳米棒紫外探测器的制备

ZnO 纳米棒紫外探测器结构如图 1 所示,将一片清洗干净的 ITO 玻璃的导电面与生长 ZnO 纳米棒的 ITO 玻璃表面接触作为导电电极,器件的底部为生长 ZnO 纳米棒的 ITO 衬底。然后用绝缘胶填充在两块 ITO 玻璃中间,进行器件固定

同时避免发生短路,最后用导线连接两块 ITO 玻璃的导电面进行紫外探测性能的测试。

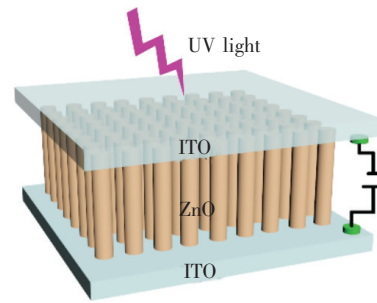


图 1 ZnO 纳米棒紫外探测器的结构示意图

Fig. 1 Schematic illustration of ZnO NRs UV detector

2.3 样品表征

采用 X 射线(XRD, Bruke D8 advance)对样品的晶体结构进行分析。利用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU70)对样品形貌进行表征。ZnO 纳米棒紫外探测器的 $I-V$ 特性和紫外探测性能通过电化学工作站(CS 350)分别在暗光和紫外光(365 nm)下测量获得。

3 结果与讨论

ITO 衬底上 ZnO 的形貌如图 2(a)所示,可以

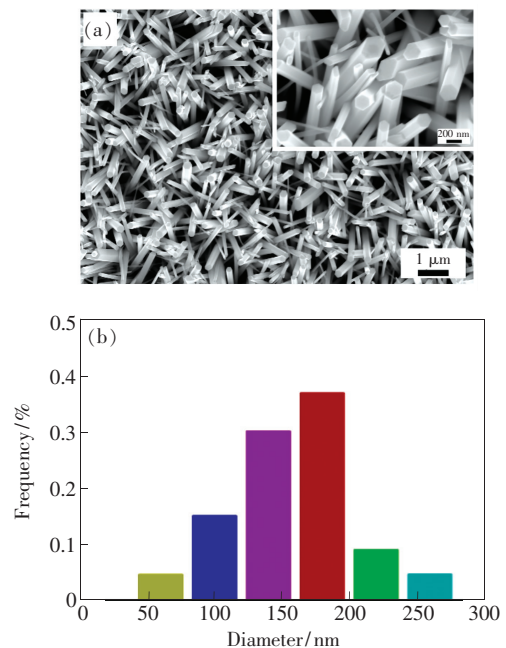


图 2 (a) ITO 衬底上 ZnO 纳米棒的 SEM 图,插图为高倍图;(b) ZnO 纳米棒直径分布直方图。

Fig. 2 (a) SEM image of ZnO NRs on ITO substrate, the inset is the magnified image. (b) Histogram of the diameter distribution of the ZnO NRs.

看到形貌均一和高密度的 ZnO 纳米棒分布在整个 ITO 衬底上。并且, 可以观察到 ZnO 纳米棒表面光滑、排列整齐。从高倍图中可以看到 ZnO 纳米棒的端面为六边形结构。对图 2(a) 中 ZnO 纳米棒的直径分布进行统计, 结果如图 2(b) 所示, ZnO 纳米棒的直径分布范围为 40 ~ 240 nm, 从分布图中可以看到 ZnO 纳米棒的直径分布主要集中在 170 nm 左右。

图 3 所示为 ZnO 纳米棒阵列的 XRD 谱, 从 ZnO 的 XRD 图谱中可以明显地观察到, 除了来自 ITO 衬底的特征峰外, ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(103) 和 (112) 衍射峰也都可以观察到 (JCPDS No. 36-145)。图中 ZnO 晶体的衍射峰较尖锐, 说明所制备的 ZnO 纳米棒具有较好的结晶度。

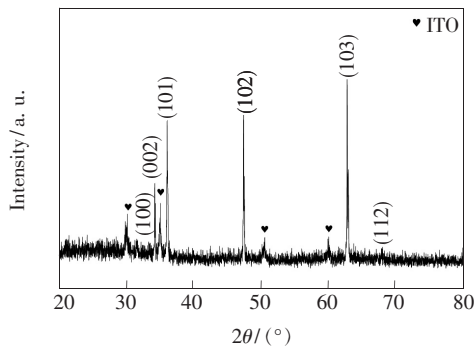


图 3 ZnO 纳米棒的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of ZnO NRs

ZnO 纳米棒的紫外-可见吸收光谱如图 4 所示, 从图中可以观察到, ZnO 纳米棒在 300 ~ 390 nm 的紫外光区有很强的光吸收, 而在 400 ~ 800 nm 的可见光区吸收较弱。从图中可以看出 ZnO 的吸收边出现在 384 nm 处, 这对应于 ZnO 的禁带宽度。同时可以看到吸收谱中 ZnO 的吸收边

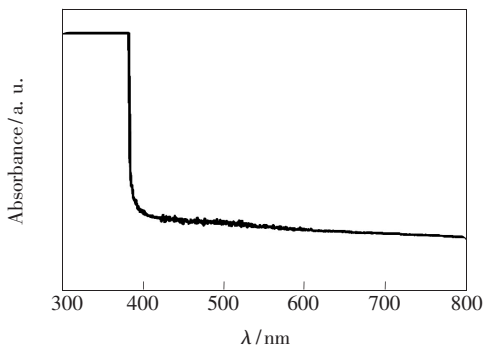


图 4 ZnO 纳米棒的紫外-可见吸收光谱
Fig. 4 UV-Vis absorption spectrum of ZnO NRs

陡峭, 说明所制备的 ZnO 纳米棒具有很好的紫外光响应。

对制备的 ZnO 纳米棒紫外探测器进行光电响应性能测试, 结果如图 5(a) 所示。在暗光下, 电流随电压近似线性的缓慢增大。当偏压为 3 V 时, 暗电流为 84 mA, 此时 ZnO 纳米棒为高阻态。在波长为 365 nm (强度为 10 mW/cm²) 的紫外光照射下, ZnO 纳米棒紫外探测器的电流明显增加, 电流-电压曲线呈线性变化, 光电流在偏压为 3 V 时达到了 305 mA, 此时 ZnO 纳米棒为低阻态。对比紫外光照射前后器件电流的变化, 可以发现 ZnO 纳米棒在紫外光照射下表现出良好的紫外光响应特性, 说明所制备的 ZnO 纳米棒紫外探测器对紫外光具有高敏感特性。

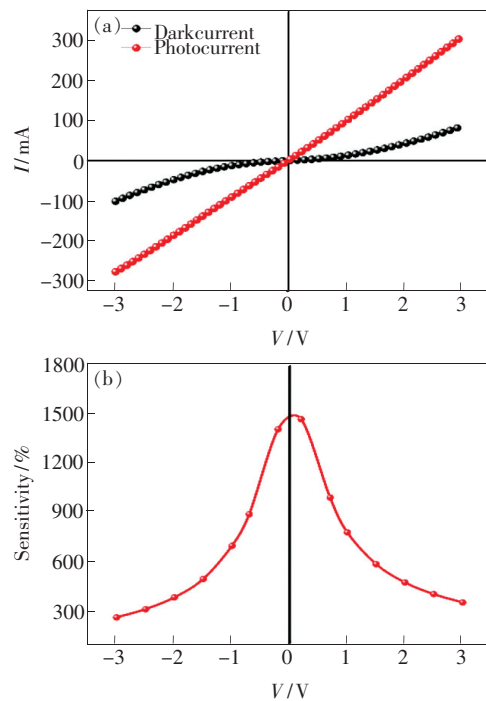


图 5 (a) ZnO 纳米棒紫外探测器在暗光和紫外光照射下的 I - V 特性曲线; (b) 灵敏度随偏压变化的函数曲线。

Fig. 5 (a) I - V characteristics of the ZnO NRs UV detector measured in dark and under UV illumination. (b) Sensitivity as a function of applied voltage.

灵敏度对于紫外探测器来说是一个非常重要的参数, 灵敏度的定义为^[18]:

$$S(\%) = ((I_{UV} - I_{dark}) / I_{dark}) \times 100, \quad (1)$$

式中 S 是灵敏度, I_{UV} 是光电流, I_{dark} 为暗电流。由 I - V 特性曲线能够计算出灵敏度与电压的关系, 结果如图 5(b) 所示。从图中可以看出, 在

偏压为 0 V 附近,灵敏度达到最高值,并且灵敏度-电压曲线沿电压为零伏的两侧呈近似对称的分布。

为了进一步研究 ZnO 纳米棒紫外探测器在长时间光照下的稳定性和循环性,以紫外光照射 600 s 然后关闭紫外光 600 s 为一个周期,在固定偏压为 -1 V 的条件下测量电流随时间的变化情况,共进行开关循环测试 6 个周期,结果如图 6 所示。从图 6 中可以发现,当紫外光照射时,ZnO 纳米棒紫外探测器件的电流会随着紫外光的照射而迅速上升,继续用紫外光长时间照射,电流基本保持不变,达到饱和状态,即达到该条件下的最大值。紫外光关闭后,探测器的电流先是快速下降,然后进入弛豫状态,下降速度变得缓慢,最后恢复到光照前的初始电流值。经过 6 个周期的循环实验,在每个周期 ZnO 纳米棒紫外探测器电流变化都表现为相同的变化规律和趋势,这说明所制备的紫外探测器具有很好的紫外光响应和恢复特性,即器件具有良好的重复性和稳定性。相比于 ZnO 薄膜的紫外探测器件^[19],本文制备的 ZnO 纳米棒紫外探测器对紫外光具有更快的响应。尽管与部分已报道的 ZnO 纳米棒紫外探测器件的响应速度存在差距^[20-21],但在这些器件制作过程中需要使用光刻等微加工技术,工艺复杂、成本高。本文中的紫外探测器件制备简单,具有较低的制作成本和更好的稳定性,这为设计制备新型 ZnO 纳米紫外探测器提供了重要参考。

图 7 是 ZnO 纳米棒紫外探测器的机理图。

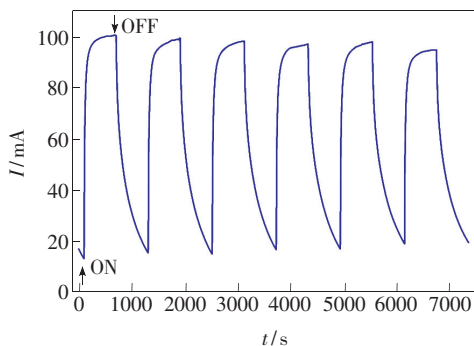


图 6 ZnO 纳米棒紫外探测器在紫外灯开/关循环下的响应特性

Fig. 6 Response characteristics of the ZnO NRs UV detector under on/off UV illumination

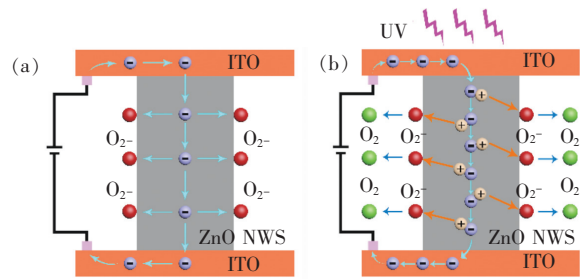


图 7 ZnO 纳米棒探测器的紫外探测机理示意图。(a) 氧气吸附;(b) 氧气解吸附。

Fig. 7 Schematic diagrams of UV detection mechanism for the ZnO NRs detector. (a) Oxygen adsorption. (b) Oxygen desorption.

由于纳米棒具有高的比表面积,所以其表面能够吸附大量的氧气分子(O_2)。对 ZnO 纳米棒来说,无光照时如图 7(a) 所示,氧分子吸附在 ZnO 的表面并捕获 ZnO 纳米棒中的自由电子 $[O_2(g) + e^- \rightarrow O_2^-(ad)]$,使得 ZnO 纳米棒表面形成低电导率耗尽层,所以表现出高阻态,此时暗电流较小。当紫外光照射到 ZnO 纳米棒表面时,由于入射光子能量大于 ZnO 的带隙,价带的电子将会吸收光子而跃迁到导带,并在价带留下空穴,这样就形成了电子-空穴对 $[hv \rightarrow e^- + h^+]$ ^[22]。光生空穴极易与表面的氧负离子结合,进而使 O_2 在表面解除吸附 $[h^+ + O_2^-(ad) \rightarrow O_2(g)]$,留下未成对的电子将会增加 ZnO 材料的电导率,使其表现出低阻态,在电场作用下就会有大的光电流产生,如图 7(b) 所示。当紫外光关闭后,将没有光生电子-空穴对的产生,大量的 O_2 又会重新吸附在 ZnO 纳米棒的表面,所以器件又将恢复到初始状态,进入下一个循环。

4 结 论

通过水热法在 ITO 衬底上制备出了 ZnO 纳米棒阵列,并利用 ITO 作为导电电极制备了 ZnO 纳米棒紫外探测器件。实验结果表明该器件对紫外光具有很好的响应特性,当紫外光照射时,与无光照时相比,器件的电流明显变大。此外,在固定偏压下,对器件进行了 6 个周期的紫外光开/关测试,结果表明本实验所制备的 ZnO 纳米棒紫外探测器具有良好的重复性和稳定性。

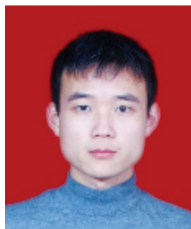
参 考 文 献:

- [1] BASAK D, AMIN G, MALLIK B, *et al.*. Photoconductive UV detectors on sol-gel synthesized ZnO films [J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, 256(1-2):73-77.
- [2] CHENG J, ZHANG Y, GUO R. ZnO microtube ultraviolet detectors [J]. *J. Cryst. Growth*, 2008, 310(1):57-61.
- [3] 罗添元, 魏志鹏, 李金华, 等. CdS/ZnO 纳米复合结构的制备、表征及其光催化活性的改善 [J]. *发光学报*, 2011, 32(7):680-685.
LUO T Y, WEI Z P, LI J H, *et al.*. Synthesis and characterization of CdS/ZnO nano-composites structure and enhanced photocatalytic [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(7):680-685. (in Chinese)
- [4] RIEGER M, ROGAL J, REUTER K. Effect of surface nanostructure on temperature programmed reaction spectroscopy: first-principles kinetic Monte Carlo simulations of CO oxidation at RuO₂ (110) [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100(1):016105.
- [5] ISNARD O, ARNOLD Z, COROIAN N, *et al.*. Volume effect in magnetic properties of the YCo₄Si compound [J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, 316(2):325-327.
- [6] WANG Y, HERRON N. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photo-physical properties [J]. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95(2):525-532.
- [7] 吕玉珍, 郭林, 李成榕, 等. 简单溶液法制备氧化锌纳米棒及光学性质 [J]. *发光学报*, 2009, 30(4):495-498.
LV Y Z, GUO L, LI R C, *et al.*. A facile solution synthesis route of ZnO nanorods and its optical properties [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2009, 30(4):495-498. (in Chinese)
- [8] YAO Y C, YANG Z P, HUANG J M, *et al.*. Enhancing UV-emissions through optical and electronic dual-function tuning of Ag nanoparticles hybridized with n-ZnO nanorods/p-GaN heterojunction light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(8):4463.
- [9] WANG C H, SHIEH Y T, GUO G, *et al.*. Effects of organophilic-modified attapulgite nanorods on thermal and mechanical behavior of segmented polyurethane elastomers [J]. *Polym. Comp.*, 2010, 31(11):1890-1898.
- [10] JUNG S W, PARK W I, YI G C, *et al.*. Fabrication and controlled magnetic properties of Ni/ZnO nanorod heterostructures [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(16):1358-1361.
- [11] HASSAN J J, MAHDI M A, KASIM S J, *et al.*. High sensitivity and fast response and recovery times in a ZnO nanorod array/p-Si self-powered ultraviolet detector [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(26):3477-3484.
- [12] FENG L, LIU A, LIU M, *et al.*. Synthesis, characterization and optical properties of flower-like ZnO nanorods by non-catalytic thermal evaporation [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 492(1-2):427-432.
- [13] SOCI C, ZHANG A, XIANG B, *et al.*. ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(4):1003-1009.
- [14] YI S H, CHOI S K, JANG J M, *et al.*. Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition [J]. *J. Colloid. Interface Sci.*, 2007, 313(2):705.
- [15] GUO M, YANG C Y, ZHANG M, *et al.*. Effects of preparing conditions on the electrodeposition of well-aligned ZnO nanorod arrays [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(14):4633-4641.
- [16] 刘宝, 吴佑实, 吴莉莉, 等. 单晶 ZnO 纳米棒的 H₂O₂ 辅助水热法制备与表征 [J]. *发光学报*, 2011, 32(5):423-427.
LIU B, WU Y S, WU L L, *et al.*. Preparation and characterization of single crystal ZnO nanorods *via* a H₂O₂ assisted hydrothermal method [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(5):423-427. (in Chinese)
- [17] GUO M, DIAO P, CAI S. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions [J]. *J. Solid State Chem.*, 2005, 178(6):1864-1873.
- [18] SELMAN A M, HASSAN Z. Highly sensitive fast-response UV photodiode fabricated from rutile TiO₂, nanorod array on silicon substrate [J]. *Sens. Actuators A*, 2015, 221:15-21.
- [19] YI F, LIAO Q, YAN X, *et al.*. Simple fabrication of a ZnO nanorod array UV detector with a high performance [J]. *Physica. E*, 2014, 61(26):180-184.
- [20] CHEN K J, HUNG F Y, CHANG S J, *et al.*. Optoelectronic characteristics of UV photodetector based on ZnO nanowire

thin films [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 479(1-2):674-677.

[21] MEHRABIAN M, AZIMIRAD R, MIRABBASZADEH K, *et al.*. UV detecting properties of hydrothermal synthesized ZnO nanorods [J]. *Physica E*, 2011, 43(6):1141-1145.

[22] LI Y, GONG J, DENG Y. Hierarchical structured ZnO nanorods on ZnO nanofibers and their photoresponse to UV and visible lights [J]. *Sens. Actuators A*, 2010, 158(2):176-182.



方向明(1982-),男,山西太原人,硕士,2008年于吉林大学获得硕士学位,主要从事光电材料制备与性能方面的研究。

E-mail: fangxiangm@126.com



高世勇(1980-),男,山西大同人,博士,硕士生导师,2010年于吉林大学获得博士学位,主要从事宽带隙半导体材料与器件方面的研究。

E-mail: gaoshiyong@hit.edu.cn