

p-GaN/ZnO 纳米线/ZnO 薄膜三明治异质结 紫外光电探测器光电性能

李刚^{1,2}, 付政伟^{1,3}, 宋艳东^{1,3}, 马宗义³, 刘子童³, 冯礼志³, 冯思雨³

(1.辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2.营口理工学院 材料科学与工程学院, 辽宁 营口 115000; 3.中国科学院金属研究所, 沈阳 110000)

摘要: **目的** 通过设计一种新型 p-GaN/ZnO (薄膜+纳米线) 三明治异质结结构, 提高 ZnO 对紫外光的响应。**方法** 利用化学气相沉积 (CVD) 方法, 在蓝宝石/GaN 衬底上生长出纳米线+薄膜交错排列的 ZnO, 得到具有三明治结构的 p-GaN/ZnO 材料。通过旋涂 Ag 纳米线 (NWS)、滴银胶为电极, 制备三明治结构的异质结紫外 (UV) 光电探测器。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 表征物相及形貌; 利用光致发光 (PL) 和拉曼 (Raman) 光谱分析晶体结晶情况; 利用半导体分析测试仪对该三明治异质结 UV 光电探测器进行光电性能测试, 得到其光电性能变化规律。**结果** 该三明治结构光电探测器顶部为 ZnO 薄膜, 中间为 ZnO NWS 与纳米片交错排列分布, 底部为 GaN。这种二维 (2D)/一维 (1D)/2D 结构使入射光在结构内多次反射和散射, 提高了光程长度, 进而提高了光吸收。另外, 由于 p-GaN 和 n-ZnO 形成 PN 结, 在内建电场作用下, 可以有效提高光生电子-空穴分离效率。光电性能测试结果表明, 在偏压 2 V、光功率密度 $520 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (365 nm) 条件下, 响应度 (R) 为 35.8 A/W, 上升时间 (t_r) 为 41.83 ms, 下降时间 (t_d) 为 43.21 ms, 外量子效率 (E_q) 为 122%, 比探测率 (D^*) 为 $1.31 \times 10^{12} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。**结论** 通过一步 CVD 法制备新型 p-GaN/ZnO 纳米线/ZnO 薄膜三明治结构 UV 光电探测器, 可以有效提高 ZnO 对紫外光的响应, 为探索新式结构光电探测器提供可能。

关键词: 异质结; 光电探测器; CVD; 响应度; 比探测率; 外量子效率

中图分类号: O472+.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)06-0384-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.06.035

Photoelectric Properties of p-GaN/ZnO Nanowires/ZnO Thin Film Sandwich Heterojunction Ultraviolet Photodetector

LI Gang^{1,2}, FU Zheng-wei^{1,3}, SONG Yan-dong^{1,3}, MA Zong-yi³,
LIU Zi-tong³, FENG Li-zhi³, FENG Si-yu³

收稿日期: 2022-05-26; 修订日期: 2022-08-26

Received: 2022-05-26; Revised: 2022-08-26

基金项目: 辽宁省教育厅科技研究项目 (LJKZ1195); 营口理工学院创新团队支持计划 (TD202001); 营口理工学院高层次人才科研启动项目 (YJRC202014)

Fund: Science and Technology Research Project of Education Department of Liaoning Province (LJKZ1195); Innovation Team Support Program of Yingkou Institute of Technology (TD202001); High-Level Talents Research Initiation Project of Yingkou Institute of Technology (YJRC202014)

作者简介: 李刚 (1969—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: LI Gang (1969-), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

引文格式: 李刚, 付政伟, 宋艳东, 等. p-GaN/ZnO 纳米线/ZnO 薄膜三明治异质结紫外光电探测器光电性能[J]. 表面技术, 2023, 52(6): 384-391.

LI Gang, FU Zheng-wei, SONG Yan-dong, et al. Photoelectric Properties of p-GaN/ZnO Nanowires/ZnO Thin Film Sandwich Heterojunction Ultraviolet Photodetector[J]. Surface Technology, 2023, 52(6): 384-391.

- (1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Liaoning Fuxin 123000, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Yingkou Institute of Technology, Liaoning Yingkou 115000, China;
3. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110000, China)

ABSTRACT: The photodetector is a device that converts an optical signal into an electrical one. In our daily life, high-performance photodetectors play an important role in many fields, including photoelectric display, imaging, environmental monitoring, optical communication, military, security inspection, and etc. It is a critical component in the modern miniaturized electronic industry. The work aims to design a novel p-GaN/ZnO (thin film+nanowire) sandwich heterojunction structure to improve the response of ZnO to ultraviolet light. The sandwich structure of ZnO nanowire (NWS) and nanosheet was grown by chemical vapor deposition (CVD) in a single-temperature zone high-temperature tubular furnace, and its growth temperature was 1 050 °C, holding time was 25 min, and with 30 mL/min argon protection. First of all, spin Ag NWS on the surface of ZnO thin film with the spin-coating method uniformly. Secondly, dilute hydrochloric acid was used to erase the ZnO structure on the GaN substrate as the attachment point of the silver glue. At the same time, a drop of silver gel on the Ag NWS was used as another attachment point, then the process of UV photodetector based on p-GaN/ZnO heterojunction was completed. The advantage of the electrode preparation process of this device was that it could avoid tedious steps such as light carvings. X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the phase and morphology and the law of photoelectric performance. The changes of sandwich heterojunction UV photodetector were tested with a semiconductor analyzer. The results indicated that the sandwich structure sample was interlaced with ZnO NWS and ZnO nanosheets inside, and its surface was ZnO thin film and relatively smooth. ZnO was single crystal with good crystal quality. The photodetector had obvious rectifier characteristics, at 2 V bias voltage, 520 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ optical power density (365 nm), the responsivity (R) was 35.8 A/W, the rise time (t_r) was 41.83 ms, the descending time (t_d) was 43.21 ms, the external quantum efficiency (E_q) was 122%, and the specific detection rate (D^*) was $1.31 \times 10^{12} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$. The optical response enhancement mechanism of this experiment was: under the condition of 365 nm ultraviolet light, on the one hand, part of the light would be absorbed by the top ZnO film, and some light would enter the ZnO nano-sliced and ZnO NWS area through the ZnO film. In this field, reflection, scattering, and absorption occurred repeatedly. On the other hand, although a large part of the light was reflected and absorbed by ZnO, it still reached GaN at the bottom. Therefore, the incident light will reflect and absorb multiple times within the entire sandwich structure, which means the length of the light will be longer, and enhance the absorption of the materials for the light, resulting in the density of pairs of electrons and holes inside ZnO and GaN materials increased significantly. Under the influence of the construction of the electric field, the separation efficiency of pairs of electrons and holes is enhanced a lot, and Ag electrodes increase the efficiency of electrons and enhance light response.

KEY WORDS: heterojunction; photodetector; CVD; responsivity; specific detectivity; external quantum efficiency

随着功能纳米材料、纳米制造技术的进步和器件结构的改进,激发了半导体光电器件向小型化、低功耗、多功能、高响应率和高精度的方向发展^[1-2]。基于纳米结构宽禁带氧化物半导体的光电器件已成功应用于激光器、发光二极管、光伏电池、化学传感器、光电探测器等多个领域^[3-4]。光电探测器是一种将光信号转换为电信号的设备。在日常生活中,高性能的光电探测器在许多领域发挥着重要作用,包括光电显示、成像、环境监测、光通信、安全检查等,是现代小型化电子工业中的关键组件^[5-9]。纳米结构氧化物半导体材料具有优越而特殊的物理性能,主要原因在于它具有较大的表面积体积比及量子约束效应^[10-11]。由于 ZnO 纳米结构具有优异的载流子输运特性,以及对表面氧吸附的高灵敏度和良好的光导波能力,近年来引起了人们极大的关注^[12-14],因此被应用于高灵敏度气体传感器、压电传感器、高性能太阳能电池和

UV 光电探测器等方面^[15]。

ZnO 是一种 n 型氧化物半导体,直接带隙约为 3.37 eV,其电学性能具有广泛的调节范围。研究表明,ZnO 是一种很有前途的光电材料,特别是在 UVA(紫外线分类)区域^[16]。ZnO 是不稳定的,因为它存在自然点缺陷,包括氧空位和锌间隙^[17]。通常在 ZnO 晶体中掺杂施主杂质(如 III 族和 IV 族元素),以提高 ZnO 半导体薄膜和纳米结构的稳定性、电学性能、光电性能^[18-20]。GaN 是目前全球半导体研究的前沿和热点,它是一种基于微电子和光电子的新型半导体器件。GaN 和 ZnO 均为六方纤锌矿结构,晶格失配度小(1.8%),带隙能量接近, $E_g(\text{GaN})=3.4 \text{ eV}$, $E_g(\text{ZnO})=3.37 \text{ eV}$ ^[21-22]。基于 p-GaN/ZnO 异质结的光电二极管在新兴高性能 UV 发光二极管和 UV 电光电探测器中具有应用潜力^[23-25]。

在基于单一 ZnO NWS 的 UV 光电探测器中,

通常可以观察到极短的恢复时间,从几毫秒到几秒^[26-28]。由于单一 NWS UV 光电探测器具有体积小、光响应电流极低等缺点,因此难以操作和测量。为了满足设备应用的实时性要求,学者们研究了多种增强 UV 光响应电流的方法^[29-30]。Li 等^[31]报道了一种基于厚度约为 3 μm 的无序 ZnO 纳米薄膜的 UV 检测器,光电流约为 100 μA 。Bai 等^[32]将多根 NWS 并联集成在一起,制作了一种 UV 传感器,获得约 1 mA 的光电流。在这些研究中,基于 ZnO 纳米结构的 UV 探测器阵列或多个 NWS,其响应和恢复时间太长,从几分钟到几小时^[33]。这可能是因受到很多因素的相互作用,如: NWS 表面缺陷^[34]和加工条件等^[35]。

文中通过 CVD 法在蓝宝石/p-GaN 衬底一步合成具有 NWS 与纳米片交错排列的 ZnO 材料,通过在 ZnO 薄膜表面旋涂 Ag NWS、滴银胶,制备具有三明治结构的 p-GaN/ZnO 纳米线/ZnO 薄膜异质结 UV 光电探测器。其中,Ag NWS 具有良好的导电性能,它可以参与载流子的运输,提高器件的光电性能。在偏压为 2 V、光功率密度为 520 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (365 nm) 的条件下,器件的响应度 (R) 为 35.8 A/W,上升时间 (t_r) 为 41.83 ms,下降时间 (t_d) 为 43.21 ms,外量子效率为 122%,比探测率 (D^*) 为 $1.31 \times 10^{12} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$,均表现出较高的光响应。通过生长特殊结构的 ZnO 纳米结构,并与其他 2D 薄膜材料 (GaN) 构建异质结结构,将会提高器件载流子注入效率,为开发高性能光电器件、探索新式结构光电探测器提供新方法。

1 试验

1.1 三明治结构及异质结光电探测器制备

在蓝宝石/GaN 衬底上生长了 NWS 与纳米片交

错排列的 ZnO,形成了三明治结构,即 GaN/ZnO NWS/ZnO 薄膜,并制备了 p-GaN/ZnO 纳米线/ZnO 薄膜异质结 UV 光电探测器。根据异质结 UV 光电探测器的传感特性和光电响应性能,将 Ag 电极连接到基于 p-GaN、n-ZnO 的薄膜,作为肖特基接触。p-GaN/ZnO 纳米线/ZnO 薄膜异质结 UV 光电探测器的制造工艺和器件配置如图 1 所示。

利用 CVD 法在单温区高温管式炉中 (图 1a) 生长出 ZnO NWS 与纳米片相间的结构 (图 1b)。其中,在图 1a 中,A 为材料生长需要的衬底,即蓝宝石/GaN; C 为 ZnO 粉末,在温度 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 25 min,以及 30 mL/min (在标准状态下流量为 1 mL/min) 氩气保护的条件下,在石英凹台 B 中生长。利用旋涂法在 ZnO 薄膜表面均匀旋涂 Ag NWS (图 1c),然后用稀盐酸擦去 GaN 基底上的 ZnO 结构 (图 1d),作为银胶的附着点。同时,在 Ag NWS 上面滴 1 滴银胶作为另一个附着点 (图 1e),该器件的制备流程可以免去光刻等烦琐步骤,制成了基于 p-GaN/ZnO 纳米线/ZnO 薄膜异质结的 UV 光电探测器。

1.2 表征技术

用 Bruker D8 X 射线衍射仪测定了 ZnO 薄膜的晶体学信息和微晶取向,X 射线衍射仪的阴极靶发射源为铜靶 (Cu , $\lambda_{\text{K}\alpha}=0.154\ 06 \text{ nm}$),衍射角度为 $20^{\circ}\sim 85^{\circ}$,扫描速度为 4 ($^{\circ}$)/min。利用 Hitachi SU-70 场发射扫描电子显微镜对 ZnO 的表面微观形貌、纳米材料尺寸和形状进行表征。采用附带的 Oxford 公司生产的扫描电子显微镜能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 分析样品的截面成分,并获取所测样品表面的元素含量及其组成、元素分布等信息。光致发光 (PL) 和拉曼 (Raman) 光谱分别通过 325 nm 和 532 nm 激光源,

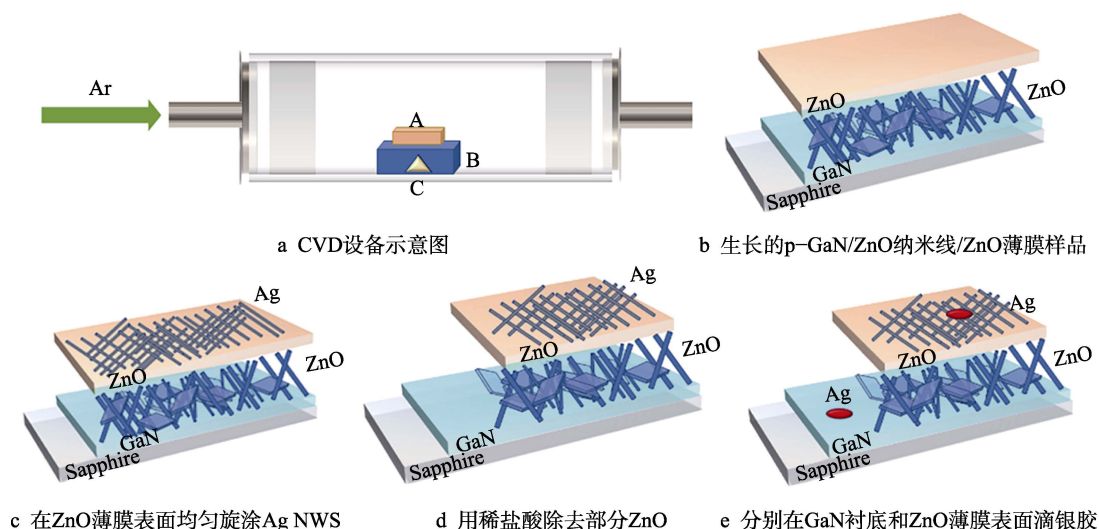


图 1 蓝宝石/p-GaN/n-ZnO 异质结 UV 光电探测器制备工艺流程

Fig.1 Preparation process of sapphire/p-GaN/n-ZnO heterojunction UV photodetector: a) schematic diagram of CVD equipment; b) grown p-GaN/ZnO nanowires/ZnO thin film samples; c) application of Ag NWS uniformly on the surface of ZnO film; d) removal of partial ZnO with dilute hydrochloric acid; e) dropping of silver glue on the surfaces of GaN substrate and ZnO film respectively

使用拉曼光谱仪 (HORIBA HR evolution) 收集, 用于分析晶体的结晶情况。测试同步电流电压曲线 (IV 曲线测试) 的仪器为 Hitachi 仪器公司生产的 4200-SCS 半导体分析测试仪, 并计算光电探测器的相关参数。

2 结果及分析

2.1 微观结构分析

对制成的 UV 光电探测器内部及表面的微观组成和形态进行了表征, 如图 2 所示。

在蓝宝石/p-GaN 衬底上生长的 ZnO 三明治异质结微观结构如图 2 所示。从横截面的 EDS 图中可以看到, 它的结构为蓝宝石/GaN/ZnO。由图 2a、b 可见, ZnO 由 ZnO NWS、纳米片和薄膜相间构成。由图 2c 可知, 材料表面均匀。从图 2d 可以看到, 在蓝

宝石/GaN/ZnO 表面旋涂了均匀的 Ag NWS, 并且从 EDS 元素分布 (图 2e) 来看, Zn、Ga、O、N 为均匀分布。

2.2 宏观物相分析、光学信息表征

对制备的 ZnO 进行 XRD 物相分析, 了解材料的物相组成、晶体结构等基本信息。XRD 的阴极靶材发射源为铜靶 (Cu , $\lambda_{\text{K}\alpha}=0.154\ 06\ \text{nm}$), 衍射角为 $20^\circ\sim 85^\circ$, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。从图 3a 可以明显观察到 ZnO 和 GaN 衍射峰, 由 Jade 检索可知, 对应卡片 PDF 03-0888 和 PDF 02-1078。从衍射图中可观察到明显的衍射峰, 即 (100)、(101)、(004), ZnO 沿着不同方向生长, 同时也观察到 ZnO 沿着 (101) 方向优先生长。采用一步 CVD 法合成的三明治结构的 ZnO 晶体 PL 光谱如图 3b 所示, 376.90 nm 峰位于紫外波段, 对应 ZnO 的带隙发光, 也称近带边发光

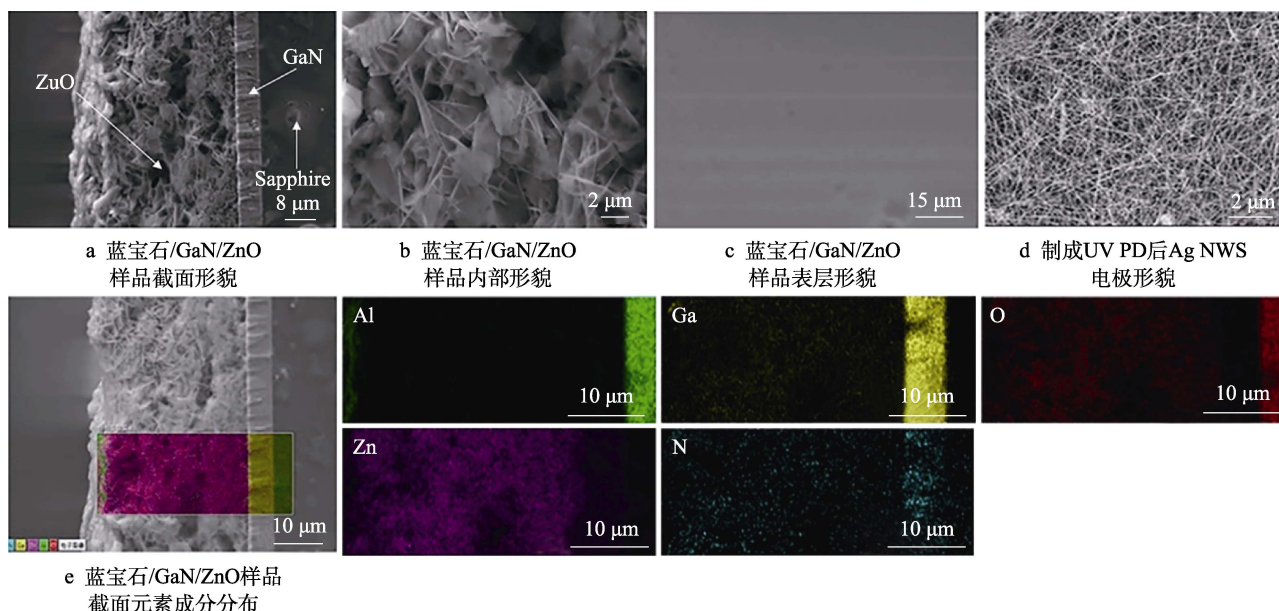


图 2 蓝宝石/GaN/ZnO 样品微观形貌及截面元素分布

Fig.2 Microstructure and cross-sectional element distribution of sapphire/GaN/ZnO samples: a) cross-sectional morphology of sapphire/GaN/ZnO samples; b) internal morphology of sapphire/GaN/ZnO samples; c) surface morphology of sapphire/GaN/ZnO samples; d) morphology of Ag NWS electrode prepared by UV PD; e) cross-sectional element composition distribution of sapphire/GaN/ZnO samples

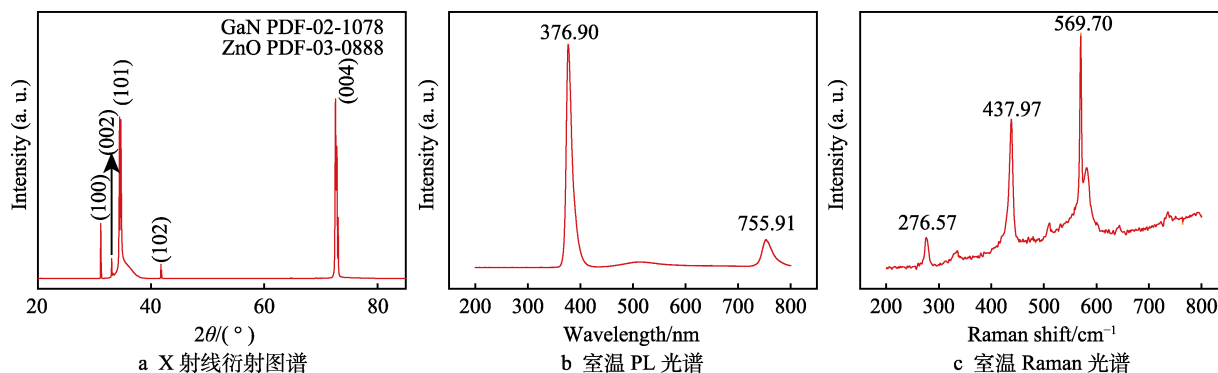


图 3 ZnO 物相分析及结晶分析

Fig.3 Phase analysis and crystallization analysis of ZnO: a) X-ray diffraction pattern; b) PL spectroscopy at room temperature; c) Raman spectroscopy at room temperature

或内部价带发光,其发生原理是电子在 ZnO 的导带与价带之间发生跃迁,然后以光子的形式释放能量。755.91 nm 峰位于红光波段,对应 ZnO 的缺陷发光,如 Zn 空位或 O 空位。ZnO 的 Raman 光谱如图 3c 所示,有 276.57、437.97、569.70 cm^{-1} 3 个峰,276.57 cm^{-1} 峰对应 ZnO 晶体中的 E2 (low) 振动模式, E2 (low) 是一个光学活性的振动模式,表现为 Zn 原子环与 O 原子环之间的相对位移。437.97 cm^{-1} 峰对应 ZnO 晶体中的 A1 (TO) 振动模式, A1 (TO) 是一个光学声子振动模式,表示 Zn 原子与 O 原子之间的位移。569.70 cm^{-1} 峰对应 ZnO 晶体中的 E2 (high) 振动模式, E2 (high) 是一个光学活性的振动模式,表现为整个晶体结构中 Zn 原子与 O 原子之间的相对位移。对于电子态, ZnO 是一种直接带隙半导体,电子态描述了电子在价带与导带之间的分布。在 ZnO 中,价带主要与氧原子的 2p 轨道相关,而导带则主要与锌原子的 4s 轨道对应。同时,晶相谱峰尖锐且强烈,说明分布在 ZnO 奥氏体晶界上的晶相生长条件良好,结晶质量良好。

2.3 光电性能测试

光电探测器模型及光电性能测试结果如图 4 所示。p-GaN/ZnO 纳米线/ZnO 薄膜三明治异质结 UV 光电探测器模型示意图如图 4a 所示。光电探测器的光电性能测试在黑暗环境下进行,实验采用波长为 365 nm 的激光作为入射光,并通过调节紫外光功率,得到从

0.102 mW 增至 0.324 mW 的电流-电压曲线(如图 4b)。由图 4b 可知,随着电压的增加,暗电流逐渐增大,具有明显的整流效果,并且在偏压为 2 V 下测得器件的暗电流为 4.56 nA。随着光功率的增加,光电流迅速增加。这是由于光强增加,光电流也显著增大,入射光强越大,光生载流子越多,在外加电压的作用下,实现了更有效的光载流子的提取和注入。如图 4c 所示,当光功率密度从 520 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 增至 1 653 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时,光生电流从 79.7 nA 增至 158.0 nA,这也证明光生载流子的增多是造成光电流增加的主要原因。测量数据表明,当正向和反向偏置电压都增加时,电流增大,并且在紫外光照射下响应电流也增大,表明该异质结 UV 光电探测器具有良好的光敏特性。

为了定量评价光电探测器的性能,采用光响应度 R_λ 、外量子效率 E_q 和比探测率 D^* 作为衡量光电探测性能的 3 个重要指标,可用式 (1) — (3) 计算。

$$R_\lambda = \frac{I_{ph}}{P_\lambda \cdot S} \quad (1)$$

$$E_q = \frac{h \cdot c}{e \cdot \lambda} \cdot R_\lambda \quad (2)$$

$$D^* = \frac{S^{1/2}}{(2 \cdot e \cdot I_{dark})^{1/2}} \cdot R_\lambda \quad (3)$$

式中: P_λ 为入射光强度, mW/cm^2 ; S 为 ZnO 上的有效照射面积, m^2 ; h 为普朗克常数, $\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{s}$; c 为光速, m/s ; e 为基元电荷,是电荷的天然单位, C; λ 为实验用激光器波长, m; I_{dark} 为暗电流, A。

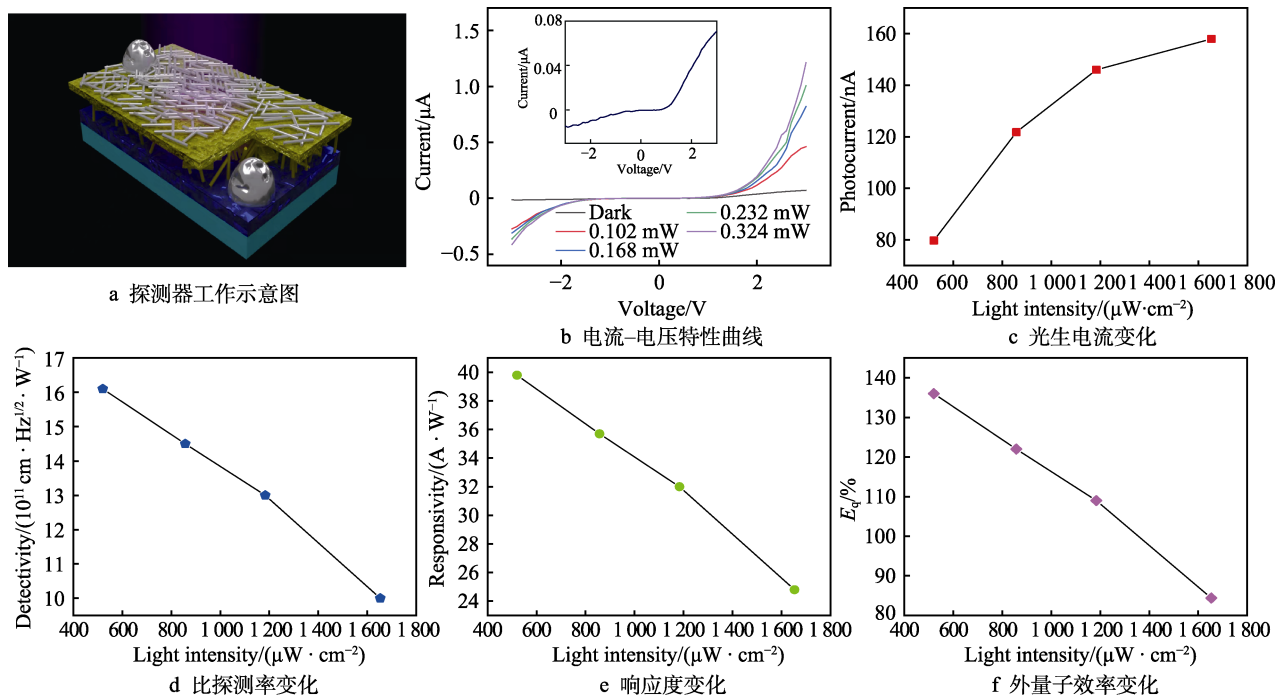


图 4 p-GaN/ZnO 纳米线/ZnO 薄膜三明治异质结 UV 光电探测器模型及光电性能

Fig.4 Photodetector model and photoelectric performance of p-GaN/ZnO nanowires/ZnO thin film sandwich heterojunction UV photodetector: a) schematic diagram of detector; b) current-voltage characteristic curve; c) change of photogenerated current; d) changes of specific detection rate; e) change of responsiveness; f) change of external quantum efficiency

由图 4d、e、f 可以看出, 光电探测器的 D^* 、 R_d 和 E_q 都对光强有很强的依赖性, 并随着光强的增加而单调减小, 这主要由阱饱和所致。在 365 nm 光照 ($520 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) 和 2 V 偏压下, 计算出 p-GaN/ZnO 纳米线/ZnO 薄膜三明治异质结紫外光电探测器的 R 、 E_q 和 D^* 分别为 35.8 A/W 、 122% 、 $1.31 \times 10^{12} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。在 365 nm 光照、2 V 偏压下, 随着光功率密度从 $520 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 增至 $1653 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 比探测率从 $1.61 \times 10^{12} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 减小至 $1.00 \times 10^{12} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ (图 4d); 响应度从 39.8 A/W 减小至 24.8 A/W (图 4e); 外量子效率从 136% 降至 84.4% (图 4f)。可以看出, 虽然细微地改变入射光功率, 但是光电器件的性能指标发生了较大变化, 证明该器件具有极高的灵敏性。

2.4 光电性能及机理

稳定性也被认为是评价光电性能的重要指标, 基于 p-GaN/ZnO 纳米线/ZnO 薄膜的三明治异质结 UV 光电探测器的光响应行为如图 5a 所示。当紫外光周期性地打开和关闭时, 在偏压为 1、1.5、2 V, 光功率为 $520 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的条件下, 测量光电探测器的瞬态光响应。当紫外光照射到器件上时, 光电流迅速增至

1 个稳定值。在关闭光源后, 光电流急剧降至初始值, 光电探测器仍然表现出优秀的稳定性和再现性。另外还发现, 随着偏压的增加, 该器件的暗电流也增大, 但光电流增大得更多, 导致器件的开关比增大。

为了计算设备的响应速度, 将 t_r 定义为电流从 10% 增至 90% 所需的时间, 将 t_d 定义为电流从 90% 减少至 10% 所需的时间。在偏压为 2 V、光功率密度为 $520 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (365 nm) 条件下, 1 个测试周期的放大图如图 5b 所示, 该异质结光电探测器的 t_r 为 41.83 ms, t_d 为 43.21 ms, 可知该器件具有较快的响应速度。

ZnO UV 光电探测器的光响应通常与水分子和电离氧在表面部位的吸附和解吸附有关。在此实验中, ZnO UV 光电探测器光响应机理如图 5c、d 所示。在黑暗条件下, 氧分子通过捕获自由电子 ($\text{O}_2(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$) 吸附在 ZnO 材料表面, 形成了一个低电导率的表面耗尽层, 如图 5c 所示。ZnO 和 GaN 在 365 nm UV 照射下, 电子-空穴对密度显著增大。由于 GaN 薄膜被 ZnO 覆盖, 因此 GaN 表面吸附的氧分子密度较低。在 UV 的激发下, GaN 薄膜中的空穴会穿过 GaN/ZnO 异质结向 ZnO 表面移动, 然后参与电离氧的氧化, 通过电子-空穴复合过程释放 1 个氧气分子, 如图 5d 所示。部分光电探测器的性能与该器件的性能对比如表 1 所示。

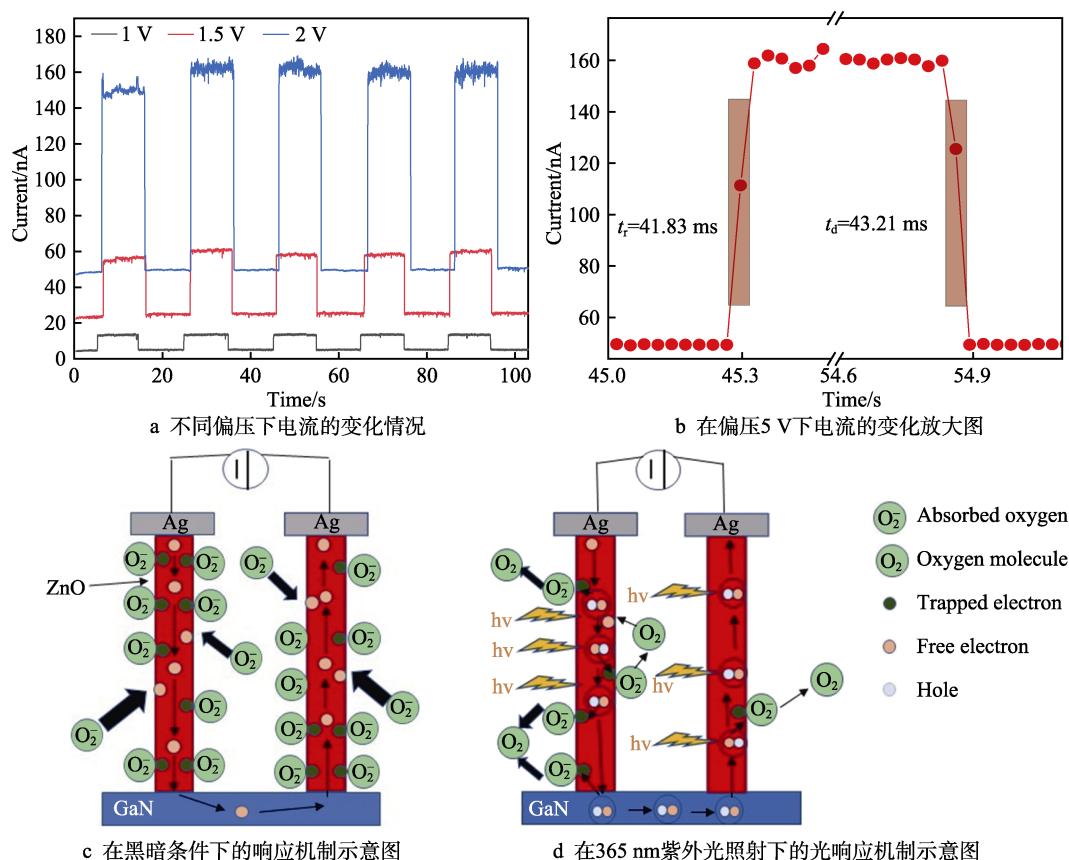


图 5 p-GaN/ZnO 纳米线/ZnO 薄膜三明治异质结 UV 光电探测器的光响应行为

Fig.5 Light response behavior of p-GaN/ZnO nanowires/ZnO thin film sandwich heterojunction UV photodetector: a) current changes at different bias voltage; b) amplification of current changes at 5 V bias voltage; c) response mechanism in dark; d) light response mechanism under 365 nm UV irradiation

表 1 部分光电探测器与文中器件的性能对比
Tab.1 Performance comparison of some photodetectors with this device

Photodetectors	Detection light/nm	Bias/V	$R_2/(A \cdot W^{-1})$	$E_q/\%$	$D^*/(cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1})$	Response time/s	Ref.
GaN/ZnO sandwich	365	2	35.8	122	1.31×10^{12}	0.042	This
GaN nanowire	254	1	0.003	1.5		0.3	[36]
ZnO nanowire	254	10	1.2×10^{-5}		8.14×10^8	1.1	[37]
ZnO nanorods	365	1				Thousands	[38]
ZnO nanorods	360	5				Hundreds	[39]
ZnO/BiOCl	350	5	0.18			29.23	[40]
ZnO/CdO	325	0.5				4	[41]
ZnO/SnO ₂	250	5	100			Hundreds	[42]
K ₂ Nb ₈ O ₂₁ nanowire	320	5	2.53	9.82		<0.3	[43]
MoS ₂ /WS ₂	785		1.5×10^{-5}	-1.7×10^{-5}	2.4×10^7	0.82	[44]

此次实验的光响应增强机制：在 365 nm 紫外光照射下，一方面，一部分入射光会被顶部 ZnO 薄膜吸收，还有部分光会透过 ZnO 薄膜进入中部 ZnO NWS 与 ZnO 纳米片相间的区域，并在此区域反复发生反射、散射和吸收；另一方面，虽然很大部分入射光被反射及 ZnO 吸收，但依然有入射光到达底部 GaN，因此入射光会在整个三明治结构内部进行多次反射、吸收。这会增大入射光的光程长度，从而使材料对入射光的吸收增多，造成 ZnO 和 GaN 材料内部的电子-空穴对的密度显著增加。在内建电场作用下，电子-空穴对的分离效率提高，Ag 电极对电子的提取效率增大，光响应得到提高。

3 结论

采用一步 CVD 法在蓝宝石/GaN 衬底上生长出 ZnO 材料，制备出具有 p-GaN/ZnO 纳米线/ZnO 薄膜三明治结构的样品。样品内部为 ZnO NWS 与 ZnO 纳米片交错排列的结构，表面为 ZnO 薄膜，且较为平整，ZnO 为单晶晶体，且结晶质量良好。通过旋涂 Ag NWS、滴银胶制备电极，制备出三明治结构的异质结 UV 光电探测器，它具有明显的整流特性。利用半导体分析测试仪测出电流-电压曲线，并由电流-电压曲线计算出光电探测器的性能参数。例如，在偏压 2 V、365 nm 紫外光、520 $\mu W/cm^2$ 的条件下，响应度为 35.8 A/W，光电流从 10% 上升至 90% 的时间为 41.83 ms，光电流从 90% 下降至 10% 的时间为 43.21 ms，外量子效率为 122%，比探测率为 $1.31 \times 10^{12} cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$ 。

参考文献：

- [1] CHEN H, LIU K, HU L, et al. New Concept Ultraviolet Photodetectors[J]. Materials Today, 2015, 18(9): 493-502.
- [2] NASIRI N, JIN D, TRICOLI A. Nanoarchitectonics of Visible-Blind Ultraviolet Photodetector Materials: Critical Features and Nano-Microfabrication[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(2): 1800580.
- [3] ZOU Y, ZHANG Y, HU Y, et al. Ultraviolet Detectors Based on Wide Bandgap Semiconductor Nanowire: A Review[J]. Sensors, 2018, 18(7): 2072.
- [4] BIE Y Q, LIAO Z M, ZHANG H Z, et al. Self-Powered, Ultrafast, Visible-Blind UV Detection and Optical Logical Operation Based on ZnO/GaN Nanoscale P-N Junctions[J]. Advanced Materials, 2011, 23(5): 649-653.
- [5] LONG M, WANG P, FANG H, et al. Progress, Challenges, and Opportunities for 2D Material Based Photodetectors[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(19): 1803807.
- [6] YAO J, YANG G. 2D Material Broadband Photodetectors[J]. Nanoscale, 2020, 12(2): 454-476.
- [7] ZHOU C, AI Q, CHEN X, et al. Ultraviolet Photodetectors Based on Wide Bandgap Oxide Semiconductor Films[J]. Chinese Physics B, 2019, 28(4): 048503.
- [8] WU Y, SUN X J, JIA Y P, et al. Review of Improved Spectral Response of Ultraviolet Photodetectors by Surface Plasmon[J]. Chinese Physics B, 2018, 27(12): 126101.
- [9] ALAIE Z, NEJAD S M, YOUSEFI M H. Recent Advances in Ultraviolet Photodetectors[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 29: 16-55.
- [10] MALLAMPATI B, NAIR S V, RUDA H E, et al. Role of Surface in High Photoconductive Gain Measured in ZnO Nanowire-Based Photodetector[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2015, 17: 1-10.
- [11] SOCI C, ZHANG A, XIANG B, et al. ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain[J]. Nano Letters, 2007, 7(4): 1003-1009.
- [12] 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]. Applied Physics Letters, 2012, 101(26): 261108.
- [13] ZHU Q, XIE C, LI H, et al. Selectively Enhanced UV and NIR Photoluminescence from a Degenerate ZnO Nanorod Array Film[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(23): 4566-4580.
- [14] SHI Z F, XU T T, WU D, et al. Semi-Transparent All-Oxide Ultraviolet Light-Emitting Diodes Based on ZnO/NiO-Core/Shell Nanowires[J]. Nanoscale, 2016, 8(19): 9997-10003.
- [15] BIE Y Q, LIAO Z M, WANG P W, et al. Single ZnO

- Nanowire/P-Type GaN Heterojunctions for Photovoltaic Devices and UV Light-Emitting Diodes[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(38): 4284-4287.
- [16] 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.
- [17] LUNG C, TOMA M, POP M, et al. Characterization of the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Doped with Ga, Al and (Al+Ga)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 725: 1238-1243.
- [18] TSAY C Y, HSU W T. Comparative Studies on Ultraviolet-Light-Derived Photoresponse Properties of ZnO, AZO, and GZO Transparent Semiconductor Thin Films [J]. *Materials*, 2017, 10(12): 1379.
- [19] YOUNG S J, YANG C C, LAI L T. Growth of Al-, Ga-, and In-Doped ZnO Nanostructures via a Low-Temperature Process and Their Application to Field Emission Devices and Ultraviolet Photosensors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 164(5): B3013.
- [20] LIM J H, LEE S M, KIM H S, et al. Synergistic Effect of Indium and Gallium Co-Doping on Growth Behavior and Physical Properties of Hydrothermally Grown ZnO Nanorods[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-10.
- [21] SAROJ R K, DEB S, DHAR S. N-ZnO/P-GaN Heterojunction Ultraviolet (UV) Photo Detectors with High Responsivity and Fast Response Time Grown by Chemical Vapor Deposition Technique[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2018, 33(12): 125012.
- [22] VIKAS L S, VANAJA K A, SUBHA P P, et al. Fast UV Sensing Properties of N-ZnO Nanorods/P-GaN Heterojunction[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2016, 242: 116-122.
- [23] YANG L, ZHOU H, XUE M, et al. A Self-Powered, Visible-Blind Ultraviolet Photodetector Based on N-Ga: ZnO Nanorods/P-GaN Heterojunction[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, 267: 76-81.
- [24] REN X, ZHANG X, LIU N, et al. White Light-Emitting Diode from Sb-Doped P-ZnO Nanowire Arrays/n-GaN Film[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(14): 2182-2188.
- [25] SHI Z, ZHANG Y, ZHANG J, et al. High-Performance Ultraviolet-Blue Light-Emitting Diodes Based on an N-ZnO Nanowall Networks/P-GaN Heterojunction[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(2): 021109.
- [26] CHENG G, WU X, LIU B, et al. ZnO Nanowire Schottky Barrier Ultraviolet Photodetector with High Sensitivity and Fast Recovery Speed[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(20): 203105.
- [27] BAO J, SHALISH I, SU Z, et al. Photoinduced Oxygen Release and Persistent Photoconductivity in ZnO Nanowires[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 1-7.
- [28] ZHOU J, GU Y, HU Y, et al. Gigantic Enhancement in Response and Reset Time of ZnO UV Nanosensor by Utilizing Schottky Contact and Surface Functionalization[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(19): 191103.
- [29] KWAK K, CHO K, KIM S. Flexible Photodiodes Constructed with CdTe Nanoparticle Thin Films and Single ZnO Nanowires on Plastics[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(41): 415204.
- [30] JUNG B O, KIM D C, KONG B H, et al. Fully Transparent Vertically Aligned ZnO Nanostructure-Based Ultraviolet Photodetectors with High Responsivity[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 160(1): 740-746.
- [31] LI Q H, GAO T, WANG Y G, et al. Adsorption and Desorption of Oxygen Probed from ZnO Nanowire Films by Photocurrent Measurements[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(12): 123117.
- [32] BAI S, WU W, QIN Y, et al. High-Performance Integrated ZnO Nanowire UV Sensors on Rigid and Flexible Substrates[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(23): 4464-4469.
- [33] LI Y, DELLA V F, SIMONNET M, et al. Competitive Surface Effects of Oxygen and Water on UV Photoresponse of ZnO Nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(2): 023110.
- [34] BERA A, BASAK D. Role of Defects in the Anomalous Photoconductivity in ZnO Nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(16): 163119.
- [35] WANG Y, LIAO Z, SHE G, et al. Optical Modulation of Persistent Photoconductivity in ZnO Nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(20): 203108.
- [36] ZHANG X, LI J, YANG W, et al. High-Performance Flexible Ultraviolet Photodetectors Based on AZO/ZnO/PVK/PEDOT: PSS Heterostructures Integrated on Human Hair[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(27): 24459-24467.
- [37] ZHANG K, DING J, LOU Z, et al. Heterostructured ZnS/InP Nanowires for Rigid/Flexible Ultraviolet Photodetectors with Enhanced Performance[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(40): 15416-15422.
- [38] ZHANG X, LIU Q, LIU B, et al. Giant UV Photoresponse of a GaN Nanowire Photodetector through Effective Pt Nanoparticle Coupling[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(17): 4319-4326.
- [39] ZHANG X, LIU B, LIU Q, et al. Ultrasensitive and Highly Selective Photodetections of UV-A Rays Based on Individual Bicrystalline GaN Nanowire[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2669-2677.
- [40] HE H, XIA Q, WANG B, et al. Two-Dimensional Vanadium Carbide (V_2CT_x) MXene as Supercapacitor Electrode in Seawater Electrolyte[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(4): 984-987.
- [41] LI J, YANG W, WU A, et al. Band-Gap Tunable 2D Hexagonal $(GaN)_{1-x}(ZnO)_x$ Solid-Solution Nanosheets for Photocatalytic Water Splitting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(7): 8583-8591.
- [42] WU A, LI J, LIU B, et al. Band-Gap Tailoring and Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance of Porous $(GaN)_{1-x}(ZnO)_x$ Solid Solution[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(8): 2643-2652.
- [43] ZHONG M, MA Y, OLEYNIKOV P, et al. A Conductive ZnO-ZnGaON Nanowire-Array-on-a-Film Photoanode for Stable and Efficient Sunlight Water Splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(5): 1693-1699.
- [44] DIONIGI F, VESBORG P C K, PEDERSEN T, et al. Gas Phase Photocatalytic Water Splitting with $Rh_{2.3}Cr_7O_3/GaN: ZnO$ in μ -Reactors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2937-2942.