

摘 要

紫外探测器在民用和军事等方面具有极高的应用价值,近年来逐渐成为研究的热点。众所周知,紫外探测材料是决定紫外探测器性能最为关键的因素之一。目前,开发高效的半导体材料和探索与其匹配的器件结构被认为是紫外探测技术研究和器件开发的重点。材料的性能取决于其结构、物相、组分、晶型等因素。基于上述分析,许多研究人员采用相应工艺,均实现了探测器性能的提升。本文同样从修饰材料结构的手段出发,将利用酒精灯火焰法原位合成的洋葱状碳纳米颗粒(CNPs)作为模板,结合射频磁控溅射和退火技术,制备出新颖的三维多孔纳米结构氧化锌(ZnO)材料;随后,利用原子层沉积技术(ALD),在ZnO多孔表面沉积铂(Pt)颗粒,制备三维多孔纳米结构Pt/ZnO复合材料;最后,基于所得纳米材料,设计出金属-半导体-金属(MSM)结构紫外光电导型探测器原型。测试结果表明,与薄膜结构相比,三维多孔纳米结构的ZnO(和Pt/ZnO复合)材料,在紫外波段具有更大的吸收率;相应的探测器也呈现出更短的响应时间,更小的暗电流以及更大的电流开关比;另外,在ZnO多孔表面沉积Pt颗粒后,探测器的响应性能会进一步提升,响应时间和暗电流继续下降($T_r \sim 9.30$ s, $T_f \sim 7.15$ s, $I_d \sim 0.18$ nA),光电流上升($I_p \sim 340$ nA),导致电流开关比大幅增加($I_p/I_d = 1889$)。此外,文中还探究了碳纳米颗粒的收集时间对最终器件性能的影响,发现在1.5 min前后存在一个性能过渡阶段。通常而言,同其他工艺方案相比,本文中采用的模板法具有简单实用,新颖独特,适合实际大规模工业化生产方式等优点,同时也可以指导SiO₂、CuO、Au、Ag和Ni等材料三维多孔纳米结构的制备。

关键词: 紫外探测 碳纳米颗粒 模板法 ZnO Pt 颗粒
三维多孔纳米结构 紫外光电导型探测器 MSM 结构

Abstract

Ultraviolet photodetectors have shown their extremely great value in the application of many domains, such as for civilian and military, and they gradually become a research focus in recent years. It is well-known that material for ultraviolet detection is one of the most vital factors which determine ultraviolet detectors' performance. Currently, regarding research on ultraviolet detection technique and development of devices, exploiting efficient semiconductors and exploring its compatible device structures is commonly regarded as the emphasis. The properties of one material lie on its structure, phase, component, crystalline and so on. According to analyses above, lots of researchers realized the promotion of detectors' performance with proper technological processes. In this article, we also start our experiments from the methodology that modifies structure of material. The onion-like carbon nanoparticles (CNPs), which are synthesized in-situ by alcohol burner's flame, serve as the template. Combined with RF magnetron sputtering technique and annealing treatment, a novel material, zinc oxide (ZnO) with three-dimensional porous nanostructure, is well synthesized. Then, after depositing platinum (Pt) particles on the porous surface of ZnO through atomic layer deposition (ALD) technique, we can get the Pt/ZnO composite material with three-dimensional porous nanostructure. Finally, based on these materials, we design a kind of ultraviolet photoconductive detectors with metal-semiconductor-metal (MSM) structure. The test results show that ZnO (and Pt/ZnO composite) material with three-dimensional porous nanostructure absorbs more incident light in ultraviolet band when compared with ZnO thin film. And the corresponding photodetectors also exhibit shorter respond time, lower dark current and higher ON-OFF current ratio. Moreover, after Pt particles are deposited on the porous surface of ZnO, the performance of detectors in ultraviolet response is further promoted, including reduced response time and dark current ($T_r \sim 9.30$ s, $T_f \sim 7.15$ s, $I_d \sim 0.18$ nA), increased photocurrent and increasingly ascending ON-OFF current ratio ($I_p \sim 340$ nA, $I_p/I_d = 1889$). In addition, we investigate the relationship between collection time of carbon nanoparticles and performance of detectors, and find that there is a transitional period around 1.5 min. Generally, the template method adopted in this article is simple and useful, novel and unique. Besides, it can meet the requirements of practical large-scale industrial production. Meanwhile, it can also guide the preparation of materials, such as SiO₂, CuO, Au, Ag and Ni with three-dimensional porous nanostructure.

Key Words: ultraviolet detection carbon nanoparticles template method
ZnO Pt particles three-dimensional porous nanostructure
photoconductive detectors MSM structure

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	II
1 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 紫外光电探测器概述.....	2
1.3 ZnO 材料相关性质.....	5
1.4 金属-半导体接触.....	7
1.5 ZnO 基紫外光电探测器的研究概况.....	11
2 方案论证.....	13
2.1 三维多孔纳米结构.....	13
2.2 碳纳米颗粒模板法.....	15
2.3 沉积贵金属 Pt 颗粒.....	16
3 实验部分.....	18
3.1 实验材料.....	18
3.2 实验仪器.....	18
3.3 工艺流程.....	18
4 结果分析.....	23
4.1 场发射扫描电镜 (SEM) 图像分析.....	23
4.2 透射电镜 (TEM) 图像分析.....	24
4.3 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析.....	25
4.4 紫外-可见光 (UV-Vis) 吸收光谱分析.....	26
4.5 探测器光电响应性能的比较分析.....	27
5 总结.....	31
致 谢.....	32
参 考 文 献.....	33

1 绪论

1.1 引言

紫外线是电磁辐射波谱中的一部分，其光谱范围始于可见光波段末端（400 nm；约 3.1 eV）并延伸至 X 射线低能区前沿（10 nm；约 124 eV）。一般来说，紫外辐射可被划分成四个波段：UV-A（约 320-400 nm）、UV-B（约 280-320 nm）、UV-C（约 200-280 nm）以及需要在高真空的环境下传输的远紫外（10-200 nm）波段。在地球上，人类接触到的紫外线主要来自太阳辐射。由于地球大气层中臭氧层的存在，阳光中波长处于 200 nm 到 280 nm 之间的中紫外波段的光波几乎完全被吸收，使得该光谱区内的紫外辐射进入大气层后变得很微弱，即形成“日盲区”。因而，到达地球表面的紫外辐射中有 98.7% 位于 UV-A 波段^[1]。

自 1801 年德国物理学家 Ritte 发现了紫外线以来，经过两个多世纪的科学探索 and 发现，对紫外光辐射的测量，继红外和激光探测技术的蓬勃发展之后，也逐渐成为研究的热点^[2]，在民用和军事等方面展现出极高的应用价值。民用方面，紫外探测器已被用于大气紫外辐射监测、污染监测、火灾预警等公众领域；此外，紫外探测技术在医学、生物学方面也有广泛应用，特别是在对皮肤病的诊断上，利用紫外探测技术可迅速、准确地检测出病变的癌细胞及各种异常血球。军事方面，由于大气“日盲”区的存在，利用这一光谱盲区便能探测出非太阳的紫外辐射源，如可对其进行有效监控，便能使紫外探测器在早期导弹预警，飞行器跟踪方面发挥独到作用^[3]。其中，由于相应的日盲紫外探测器避免了来自太阳辐射的干扰^[4]，因而在性能上表现出较高的响应率和选择性，以及较低的噪声水平，并且光电流能与入射光功率保持良好线性函数关系。因此，开展对紫外探测器的研究具有重要的科学意义和应用前景。

窄带隙半导体，例如硅和一些 III-V 族化合物（GaP, GaAsP），它们的带隙通常位于红外（Si）或可见红光（GaAsP）处，被最先考虑用于紫外探测；然而，为了调节工作光谱范围，并防止器件暴露在高能量紫外光中引起性能退化，往往需要在光电探测系统中添加昂贵的高通光学滤波器和黄磷；另外，对于高灵敏度的应用，这些器件要被冷却以降低其暗电流。由此可见，窄带隙半导体并非理想的紫外探测器材料。近年来，由于宽带隙半导体（如 GaN、ZnO 等）匹配的物化性质，以及纳米技术^[5-10]的发展，纳米级结构的宽带隙无机半导体材料引起了学界的广泛关注。本论文就将介绍一种三维多孔纳米结构氧化锌（ZnO）材料的制备方法，并对基于该材料的金属-半导体-金属（MSM）结构紫外光电导型探测器原型的光电性能进行研究。

1.2 紫外光电探测器概述

1.2.1 光辐射探测器分类

固体的电学性质取决于其中电子的运动状态。当光束投射到固体表面时，进入内部的电子如直接与电子作用（吸收、动量传递等），将引起电子运动状态的改变，使得固体的电学性质也随之发射改变，这类现象统称为光电效应。光电效应有多种，按照是否发射电子，可分为内光电效应和外光电效应两大类。内光电效应又包括光电导效应、光生伏特（光伏）效应、光子牵引效应和光磁电效应等。

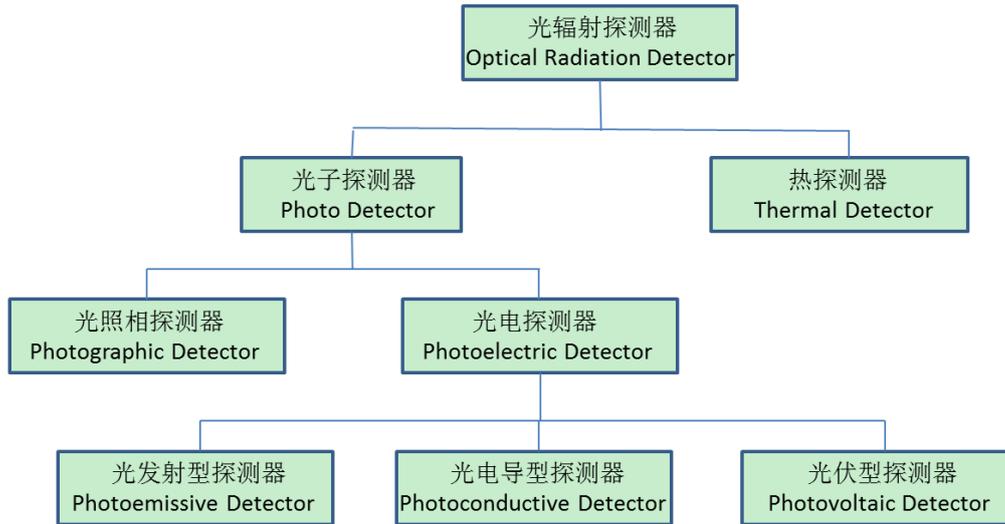


图 1-1 光辐射探测器的基本分类

如图 1-1 所示^[11]，光辐射探测器的工作原理主要基于光辐射与物质的相互作用所产生的光电效应和热电效应，据此，可将光辐射探测器（Optical Radiation Detector）分为光子探测器（Photo Detector）和热电探测器（Thermal Detector）两大类。其中，光子探测器又可被分为光照相探测器（Photographic Detector）和光电探测器（Photoelectric Detector）。根据内外光电效应，光电探测器主要分为三类，即属于外部光电效应的光发射型探测器（Photoemissive Detector），和属于内部光电效应的光电导型探测器（Photoconductive Detector）及光伏型探测器（Photovoltaic Detector）（包括金属-半导体-金属点接触二极管、肖特基势垒光电二极管等利用表面势垒制成的各种结型探测器）^[12]。紫外光电探测器作为一类工作于紫外波段的光电探测器，其分类方法可参照上述内容。本论文中研究的是基于金属-半导体-金属（MSM）结构的紫外光电导型（PC）探测器。

1.2.2 外光电效应

外光电效应是金属或半导体表面在特定波长的光辐照作用下，金属或半导体会吸收光子并发射电子，使电子从材料表面逸出现象。能产生这种外光电效应的物质称为光阴极材料。一个性能良好的光阴极材料需要具有光吸收系数和光电

子逸出深度较大，表面势垒低的特性。

光电发射效应的能量关系如式 1-1，即：光电子的最大初动能 W 只与入射光的频率 ν 成线性关系，而与入射光的强度无关，这一方程就是爱因斯坦方程^[11]。

$$\frac{1}{2} m_e v_m^2 = h\nu - W_\Phi \quad (1-1)$$

式中， m_e 为光电子质量， v_m 为出射光电子的最大速度， ν 为光频， W_Φ 为光电发射体的逸出功。

1.2.3 内光电效应

对半导体材料而言，在入射光子的作用下，价带中的电子被激发到导带中，形成载流子，使其导电性增加的现象称为内光电效应。内光电效应又可被主要分为光电导效应和光生伏特效应。

(1) 光电导效应

光电导效应是当入射光子照射到半导体表面时，半导体吸收入射光子产生电子-空穴对，使其自身电导增大的现象。光电导效应可分为两类：本征型和杂质型。前者是在本征半导体接受到能量大于等于其禁带宽度的入射光时，激发出电子-空穴对，使材料的电导率增大。后者则对于 n 型或 p 型掺杂的半导体而言，当光子能量大于或等于杂质电离能时，就能使杂质电离，也会使材料的电导率增大。由于杂质电离能通常远小于禁带宽度，所以掺杂半导体光敏电阻有较大的长波限。

本征半导体材料受到光照时，由载流子浓度增大导致电导率的增量如 1-2 式所示：

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (1-2)$$

式中， $\Delta\sigma$ 为电导率的增量， Δn 为电子浓度的增量， Δp 为空穴浓度的增量， μ_n 和 μ_p 分别为材料中电子和空穴的迁移率。

利用光电导效应制成的探测器件称为光电导型探测器，也可称为光敏电阻。一般紫外光电导型探测器所用的材料主要是 II-VI 族的化合物半导体，如氧化锌 (ZnO)、硫化锌 (ZnS) 之类的烧结体和砷化镓 (GaAs)、氮化镓 (GaN) 等 III-V 族化合物半导体，也可以是硅 (Si)、碳化硅 (SiC) 等 IV 族单质及化合物。

(2) 光生伏特（光伏）效应

当一定波长的光照射非均匀半导体时，如 p-n 结，在自建电场的作用下，半导体内部产生光电压的现象称为光生伏特（光伏）效应，如图 1-2 所示。根据光生伏特效应原理制作的光电探测器称为光伏型探测器。根据结构可分为半导体光敏二极管，光敏三极管，异质结势垒，p-i-n 结以及肖特基结型探测器等。

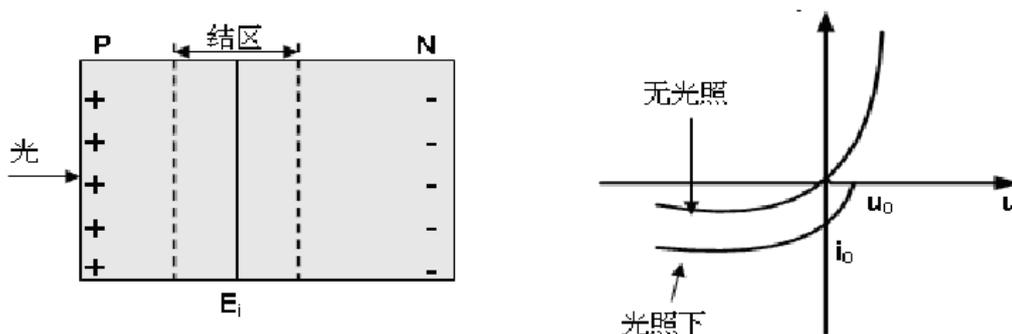


图 1-2 光生伏特效应（势垒效应）

1.2.4 宽带隙半导体紫外探测材料

由于紫外波段（10-400 nm）自身对应的带隙能量约为 3.1-124 eV，如要对紫外波段进行探测，宽带隙半导体材料因其匹配的物化性质而在该领域具有无与伦比的潜在优势。

第一代元素半导体材料(如, Si 等)以及第二代化合物半导体材料(如 GaAs、GaAsP 等)，由于它们是窄带隙半导体，其带隙通常位于红外（Si）或是可见红光（GaAsP）处。尽管它们被最先考虑应用于紫外探测，然而，为了调节工作光谱范围，并防止器件暴露在高能量紫外光中引起性能退化，往往需要在光电探测系统中添加昂贵的高通光学滤波器和黄磷；另外，对于高灵敏度的应用，这些器件往往需要被冷却以降低暗电流。因而，满足不了目前实际应用的要求^[1]。另一方面，第三代宽带隙半导体材料（主要包括 SiC^[13-15]、GaN^[16-19]、ZnO^[20-28]和金刚石等），同第一、二代电子材料相比，具有禁带宽度大、电子迁移率高、介电常数小、热性能好等特点，适合于制作高频率、大功率、抗辐射和高密度集成的紫外探测器件，逐渐受到重视。

在宽带隙半导体紫外光电阴极材料中，最先用于科学研究的是氮化镓(GaN)，由于其带隙较宽，对可见光和红外波段均无光响应，因此可适用于可见光或红外背景下的紫外光探测，但是 GaN 材料也存在一些明显的缺陷：一、成本较高，GaN 阴极材料进行 p 型掺杂时要求的电离能较大，因此掺杂较困难，需要昂贵的制备设备和衬底材料；二、制备工艺不够成熟，由于研究方法不同导致器件参数有较大的差异性；三、由于高质量材料的缺乏，制备出的器件在漏电流、噪音和响应速度等方面存在很多不足；四、实现工艺难度大，制备 GaN 需在 700 °C 以上的温度，同时其表面能级受晶体表面态影响很大，如果出现杂质吸附会降低其灵敏度；五、目前成像时主要采用反射式成像管，而 GaN 光电阴极需在透明导电薄膜上生长（如 ITO、Cr 等），而大大限制了其成像获取的实现。

同时，由于氧化锌（ZnO）薄膜具有生长温度低，在室温下光致发光和受激辐射有较低的阈值功率、较高的能量转换效率，以及高的激子复合能、原料丰富、成本低、无毒、对环境无污染等特点，在诸多宽带隙半导体中成为极具潜力的光

电阴极候选材料之一，使得越来越多的科研人员加入了对其的研究。

1.3 ZnO 材料相关性质

1.3.1 ZnO 材料的基本性质

ZnO 属于 II-VI 族化合物，通常状态下，是直接带隙 n 型半导体材料，具有电子迁移率高、介电常数小、热稳定性好等特点，被称为第三代半导体材料。通常情况下，ZnO 的晶体为六方纤锌矿结构（如图 1-3 所示^[29]），晶格常数为 $a=3.296 \text{ \AA}$ ， $c=5.2065 \text{ \AA}$ 。这种结构可简单视为由 O^{2-} 和 Zn^{2+} 的密排原子层沿 c 轴交替排列而成，其中 4 个 Zn^{2+} 或 4 个 O^{2-} 都呈四面体结构。室温下的禁带宽度是 3.37 eV ，激子束缚能大约是 60 meV ，远远大于 GaN 的 22 meV 和 ZnSe 的 25 meV ，该值也比其室温热离化能（ 26 meV ）大，所以，室温条件下，ZnO 的束缚激子得以保持^[30]。理论上，ZnO 单晶薄膜的电子迁移率在室温下高达 $200 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。这些特性使得 ZnO 非常适用于制作室温蓝紫光半导体器件。

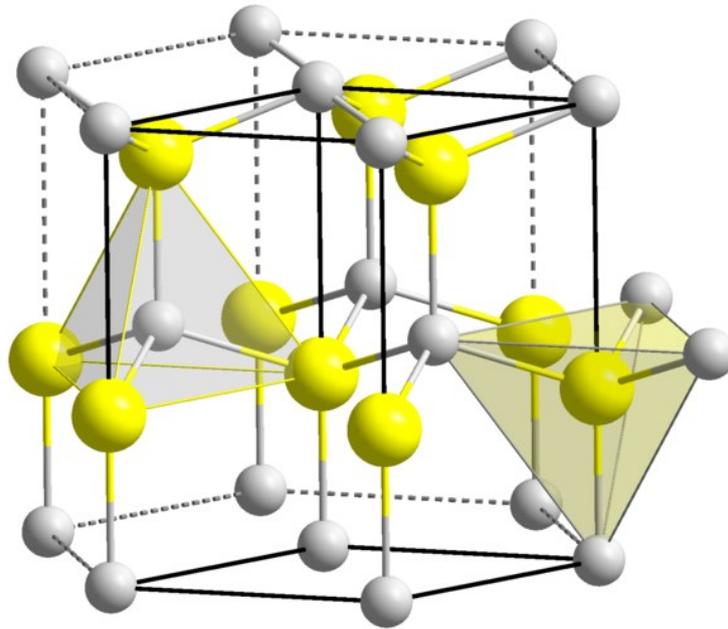


图 1-3 ZnO 的六方纤锌矿结构模型

ZnO 材料的具体性质参见表 1-1^[31]。

表 1-1 ZnO 材料的基本性质

ZnO 基本性质	参数
分子量	81.389
密度 (g/cm ³)	5.64
熔点 (°C)	1975
比热 (cal/g·m)	0.125
热电常数 (m·V/K)	1200 (300K)
电导率 (Ω·cm)	10
莫氏硬度	4.5
热导率 (W/cm·K)	1.16±0.08 (Zn 面) 1.10±0.09 (O 面)
带隙 (室温, eV)	3.37
激子束缚能 (meV)	60
电子迁移率 (室温, 单晶, cm ² /V·s)	200
辐射阻抗 (MeV)	2

相比 GaN, ZnO 材料可以: (1) 在 200 °C 低温下生长基薄膜材料; (2) 选择更广泛的衬底, 如金属甚至部分聚合物; (3) 具有更高的掺杂容忍度, 如掺 Al 时的载流子浓度高达 10^{21} cm^{-3} , 比 GaN 高接近 3 个数量级; (4) 具有更高的激子束缚能, 热稳定性好; (5) 通过调整掺杂可实现 2.8eV-7.9 eV 的带宽调节, 从而实现响应光谱的调整; (6) 在室温下光致发光和受激辐射有较低的阈值功率, 以及较高的能量转换效率; (7) 具有很好的成膜特性, 常用的薄膜技术, 如磁控溅射、脉冲激光沉积 (PLD)、金属-有机化学气相沉积 (MOCVD) 和分子束外延 (MBE) 等都能在较低的温度 (200-650 °C) 下制备出有较好晶体质量的 ZnO 薄膜^[32-34]; (8) 具有良好的抗辐射性能, 可以在太空或核应用等恶劣环境下工作; (9) 具有寿命长, 原料丰富, 成本低, 无毒, 对环境无污染等特点。因此, 从上述角度出发, ZnO 相对 GaN 而言, 更适合于作为光电阴极材料。

1.3.2 ZnO 紫外响应原理

如图 1-4 所示^[35], ZnO 紫外光电探测器的基本原理是利用 ZnO 材料在紫外光的照射下产生光生载流子引起光电流增加而进行紫外探测的。但通常还有一种被广泛接受的理论, 认为氧气 (O₂) 分子的吸附/解吸附过程导致 ZnO 中载流子浓度的增加^[36]: i) 吸附在 ZnO 表面的氧气分子捕获来自 n 型 ZnO 内部的自由电子 [$\text{O}_{2(\text{g})} + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{ad})}^-$] (图 1-4b), 在表面产生耗尽层。这会降低导电率。ii) 在紫外光照下, 产生电子-空穴对——空穴会沿着电势梯度定向迁移到表面并与氧离子结合, 导致氧气从 ZnO 表面解吸附 [$\text{h}^+ + \text{O}_{2(\text{ad})}^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})}$] (图 1-4c)。空穴俘获过程导致载流子浓度的增加, 从而使电极和 ZnO 之间与电子注入相关的肖特

基势垒降低，光电导性增强。

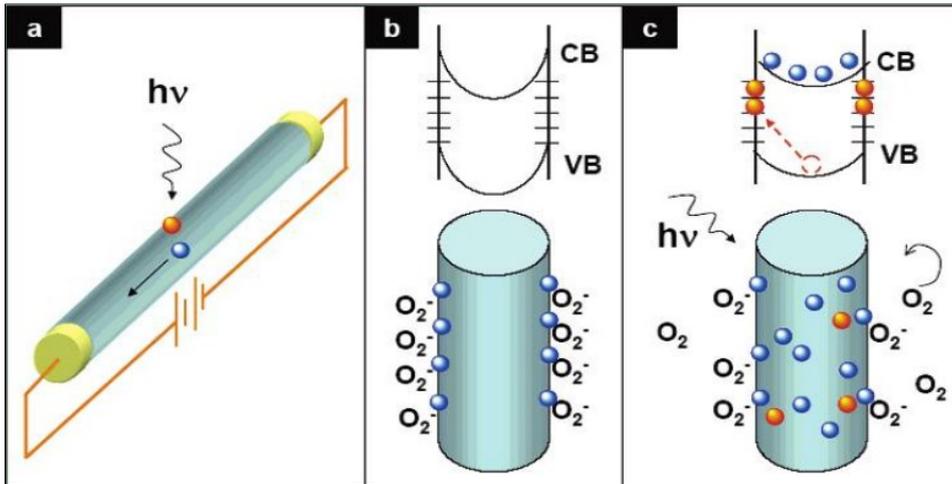


图 1-4 ZnO 紫外光电响应原理图^[35]

1.4 金属-半导体接触

尽管 ZnO 半导体材料集诸多优点于一身，但是要充分发挥其在紫外探测领域的潜力，除了要关注材料本身的制备，还要解决的另外一个非常重要的问题是合理设计探测器结构，使 ZnO 的材料优势得以充分发挥。金属-半导体-金属 (Metal-Semiconductor-Metal, MSM) 结构是一种在制备高频、大功率、低功耗、稳定电子器件方面常见的选择。其中，金属-半导体接触是这种器件中最基本也是最核心的结构，分为非整流接触（即欧姆接触）和整流接触（即肖特基接触）。如何制备良好的金属-半导体接触，即如何获得低电阻和高稳定性的欧姆接触以及高势垒和低反向漏电流的肖特基接触，是器件制备的关键之一。

1.4.1 欧姆接触

当金属-半导体接触时，欧姆接触不产生明显的附加阻抗，而且不会使半导体内部的平衡载流子浓度发生显著的改变。从电学上讲，理想的欧姆接触的接触电阻与半导体样品或器件相比应当很小，当有电流流过时，欧姆接触上的电压降应当远小于样品或器件本身的压降，这种接触不影响器件的电流电压特性。在实际应用中，欧姆接触有很重要的应用。半导体器件一般都要利用金属电极输入或输出电流，这就要求在金属和半导体之间形成良好的欧姆接触。在超高频、大功率、低功耗和高稳定性器件中，欧姆接触也是设计和制造的关键问题之一。因为在大电流密度下工作，小的电阻就会产生非常大的功耗，而在高温下工作，若欧姆接触的热稳定性不好，就会直接导致器件性能退化甚至失效。欧姆接触具有线性的 I-V 特性（如图 1-6 (a) 所示）。

在金属和半导体之间形成欧姆接触有以下三种方法：

1. 选择适当的金属使之与半导体之间不形成势垒而形成表面积层。当金属的功函数低于 n 型半导体的功函数，或当金属的功函数大于 p 型半导体的功函

数时，它们分别形成表面积累层。但是，由于金-半界面存在表面态，再加上工艺上的原因，实际上几乎所有的金属与 n 型半导体接触都只能形成整流接触。这主要是由于表面态使半导体表面总有一个耗尽层且不受金属的影响的缘故。当金属与半导体接触的肖特基势垒高度小于 0.3 eV 时，在室温下其反向饱和电流可达到 $10^2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上，就可以近似地认为是欧姆接触。例如，p 型半导体上的铂 ($V_b = 0.2 \text{ eV}$) 能在很大电流范围内表现为欧姆接触。这就是通常所说的低势垒欧姆接触的情况。

2. 将半导体表面粗磨或吹砂，使之产生大量缺陷，从而形成大量复合中心。这就使表面耗尽区的复合成为控制电流的主要机构，从而使接触电阻大为降低，近似成为欧姆接触。

3. 形成金-半欧姆接触最常用的方法是重掺杂，即在靠近金属的半导体表面薄层用一定工艺方法形成重掺杂层，使半导体与金属接触时形成的表面耗尽区很薄，以至发生隧道效应。图 1-5 表示随着半导体掺杂浓度的增加接触情况由整流性质变到欧姆接触性质的情况。例如，对于 n 型硅，当掺杂浓度 $N_D > 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时，耗尽区变得很薄 $\chi_s \propto \sqrt{N_D}$ ，使载流子向金属流动，除了热发射电流之外还有一定的隧道电流（图 1-5 (b)）。这种具有一定热能的载流子的附加电流称为热离子场发射电流。当 $N_D > 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时， χ_s 小于 100 \AA ，处于半导体费米能级的电子也可以用隧道方式通过势垒（图 1-5 (c)）。

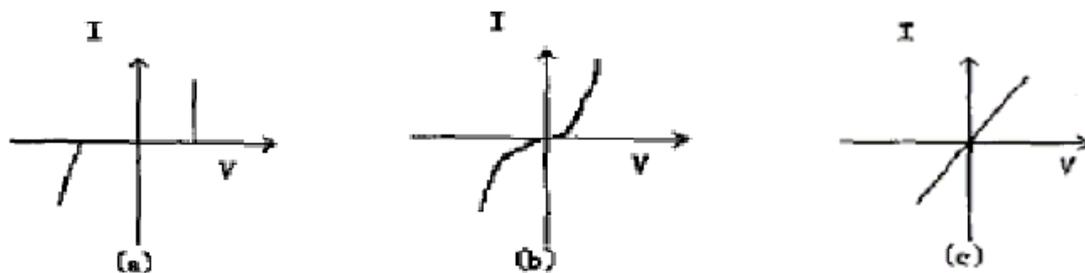


图 1-5 掺杂浓度对金属-半导体接触电学特性的影响

1.4.2 肖特基接触

与欧姆接触相对应的是肖特基接触，肖特基接触是当金属与半导体接触时，在界面处产生能带弯曲，形成势垒，具有整流作用的接触，其伏安特性如图 1-6 (b) 所示。肖特基接触广泛应用于如晶体管、二极管、探测器等器件中。相对于 p-n 结器件，肖特基结器件比 p-n 结器件有更好的高频特性；另外，对于同样的使用电流，肖特基结器件将有更低正向导通电压。

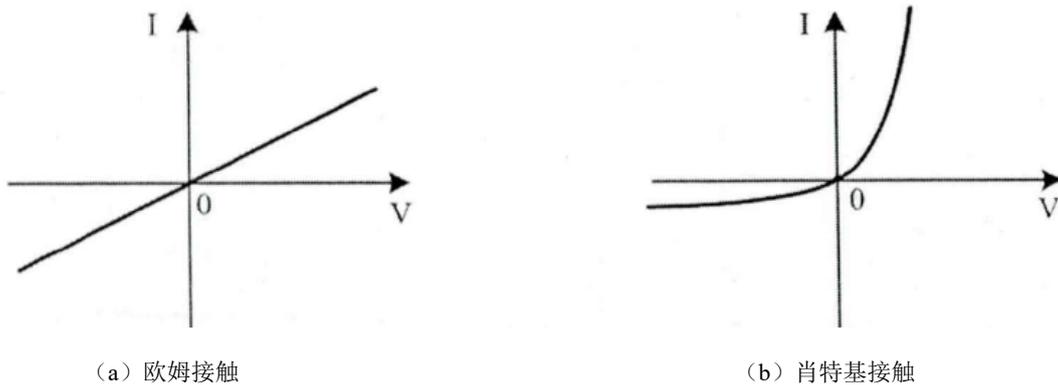


图 1-6 金属-半导体接触伏安特性曲线

1.4.3 金属-半导体接触理论

对金属-半导体接触的研究最早可以追溯到 1874 年，Braun^[37]发现铜与铁的硫化物接触后呈整流特性，尽管从那时起金属-半导体接触作为检波器和整流器等被广泛应用，但对整流机制却不甚了解；直到 1931 年，Schottky 等提出金属-半导体接触界面处存在某种势垒，才算是在了解金属-半导体接触整流作用方面迈进了一步。后来大量研究表明，金属-半导体接触的电学特性就主要取决于接触界面处形成的势垒高度，低的势垒有利于形成良好的欧姆接触，因为势垒越低，电子越过势垒的几率越大；而高的势垒则有利于形成整流特性良好的肖特基接触，因为势垒越高反向漏电流越小。关于金属-半导体接触的势垒理论，在上世纪也有一定的进展，主要包括以下三个势垒模型：

(1) Schottky-Mott 模型

1938 年 Schottky 和 Mott^[38, 39]分别用电子通过正常的漂移和扩散过程越过势垒来解释电流方向，并提出势垒高度 ($q\phi_{Bn}$) 为金属功函数 ($q\phi_m$) 与半导体电子亲和能 (χ_s) 之差，即

$$q\phi_{Bn} = q\phi_m - \chi_s \quad (1-3)$$

根据此理论，如图 1-7 所示，金属与 n 型半导体接触时，若 $q\phi_m > \chi_s$ ，半导体表面能带向上弯曲产生势垒，有利于形成肖特基接触(图 1-7(b))；若 $q\phi_m < \chi_s$ ，能带向下弯曲，有利于形成欧姆接触(图 1-7(d))^[40]。对于 p 型半导体则正好相反^[41]。

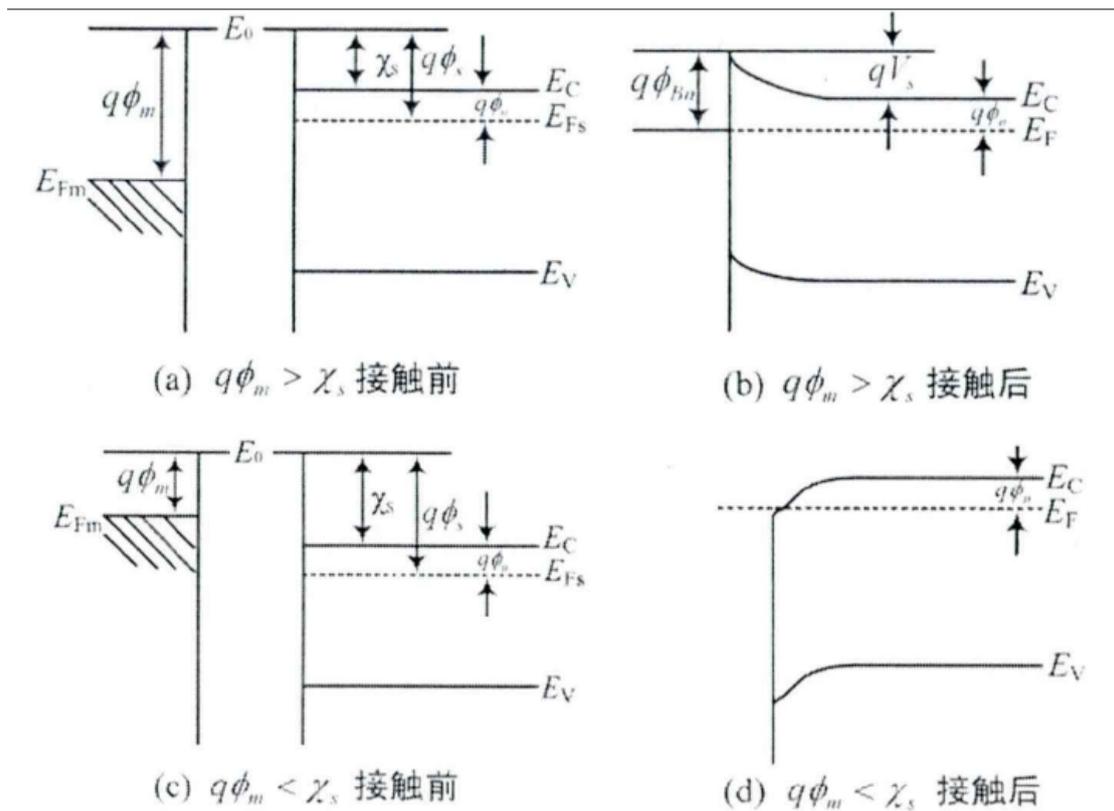


图 1-7 金属与 n 型半导体接触前后满足 Schottky-Mott 模型的能带图

(2) Bardeen 模型

学者们很快发现 Schottky-Mott 模型对于绝大多数半导体尤其是共价键半导体如 Ge、Si、GaAs 等并不适用，当金属与这些半导体接触时，界面处形成的势垒高度往往与所选用的金属无关。1947 年 Bardeen^[42]解释了这种势垒高度与金属功函数关系不密切的现象，指出可能是受表面态的影响。当表面态密度足够大时，在与金属接触前，半导体表面处的费米能级就被完全钉扎在电中性能级上，使能带向上弯曲。当其与金属接触后，能带弯曲量 (qV_s) 不再发生变化，结果势垒高度与金属功函数无关，此时 (如图 1-8 所示)

$$q\phi_{Bn} = E_g - q\phi_0 \quad (1-4)$$

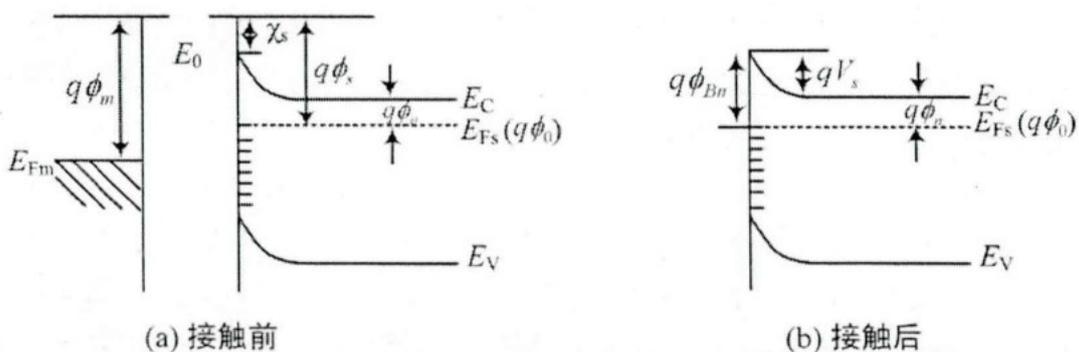


图 1-8 金属与 n 型半导体接触前后满足 Bardeen 模型的能带图

(3) Cowley 和 Sze 模型

根据 Bardeen 的思想, 1965 年 Cowley 和 Sze^[43]对此做了具体的分析并得出了一般性的结论, 认为金属半导体接触的势垒高度由金属功函数和表面态密度两者共同决定, 即

$$q\phi_{Bn} = c_2(q\phi_m - \chi_s) + (1 - c_2)(E_g - q) + C \quad (1-5)$$

其中 c_2 ($0 \leq c_2 \leq 1$) 与表面态密度有关, 是表征费米能级钉扎程度的量, 表面态密度越小, c_2 越大。当表面态密度非常大时 ($c_2=0$), 费米能级被完全钉扎, 符合 Bardeen 模型, 而当表面态密度很小时 ($c_2=1$), 接触特性不再受表面态的影响, 符合 Schottky-Mott 模型。

近些年来, 金属-半导体接触势垒理论并未有明显的进展, 势垒高度理论仍然还处于不成熟的阶段。一方面是它本身的困难, 理论的推导还只能限于理想接触的情况; 另一方面是对于金属-半导体接触界面的物理本质尚缺乏了解。目前可以肯定的是对于大多数半导体而言, 与之接触的金属功函数越大, 产生的势垒相对就会越高。但是两者之间并不存在单调、平滑的相互关系, 势垒高度往往对半导体表面预处理方法很敏感, 这在宏观上是与 Cowley 和 Sze 的势垒理论相吻合的。

1.5 ZnO 基紫外光电探测器的研究概况

由于 ZnO 具有薄膜生长温度低, 电子迁移率和激子复合能高, 热稳定性好, 原料丰富, 成本低, 无毒, 对环境无污染等特点, 在诸多宽带隙半导体中成为极具潜力的紫外光电探测器有源区候选材料之一, 越来越多的科研人员加入了对其的研究。近年来, 国内外已有不少有关 ZnO 基紫外光电探测器方面的研究报道。

国内, 杨晓天等人利用 MOCVD 在蓝宝石、硅等衬底上生长出高质量的 ZnO 薄膜, 研制光电导型探测器, 在蓝宝石衬底上的响应峰值在 375 nm 附近^[44]。2004 年, 浙江大学叶志镇等人用 PLD 在 p-Si 上制备性能优良的 ZnO 薄膜, 研制光电导型探测器, 测量范围 340-400 nm, 5 V 偏压下响应率为 0.5 A/W^[45]; 又报道了用直流溅射技术在 Al/Si 上制备 ZnO 薄膜, 研制肖特基型探测器^[46]。中科院西安光学精密机械研究所利用射频磁控溅射技术在石英衬底上溅射 ZnO 薄膜, 研制光电导型探测器, 在 5 V 偏压下暗电流约 38 μ A, 紫外光照电流为 882 μ A, 5 V 偏压下 365 nm 处的光响应率为 18 A/W, 响应上升时间为 100 ns, 下降时间为 1.5 μ s^[47]。中科院长春光学精密机械与物理研究所利用射频磁控溅射技术在石英衬底上溅射 ZnO 薄膜, 研制金属-半导体-金属 (MSM) 结构的光电导型探测器, 在 3 V 偏压下暗电流为 250 nA, 在 360 nm 附近有个响应峰值达 30 A/W, 响应上升时间为 20 ns, 下降时间大约 10 μ s^[48]。Zheng 等人用 PLD 在玻璃衬底上制备 ZnO 薄膜, 研制 MSM 结构的光电导型探测器, 在 5 V 偏压下暗电流约 0.21 μ A, 光响应的紫外可见比为 40 多倍, 响应上升时间为 5 min, 下降时间为 7 min^[49]。

国外, Liu 等人用 MOCVD 在 R-plane 的蓝宝石上制备 ZnO 薄膜, 研制氮元素掺杂 MSM 结构紫外光电探测器, 偏压 5 V 的低频响应率为 400 A/W, 响应上升时间 1 μ s、下降时间为 1.5 μ s^[24]。Liang 等人也用 MOCVD 在 R-plane 的蓝宝石上制备 ZnO 薄膜, 研制肖特基型探测器, 偏压 5 V 的低频响应率为 1.5 A/W, 5 V 暗电流为 1 nA, 响应上升时间 12 ns、下降时间为 50 ns^[25]。2003 年 Basak 等人通过溶胶-凝胶方法生成薄膜后研制出 Au-ZnO-Au 结构的 ZnO 探测器, 该探测器实现了光谱响应向较深紫外方向的移动(最大光谱响应波长为 350 nm), 较高的量子效率(14%), 并减少了非紫外波段的影响(光谱响应曲线在 400 nm 处几乎截止), 但其暗电流较高(5 V 偏压下达 22 μ A), 光响应速度很慢(下降时间大于 160 s)^[50]。2005 年, Lin 等人用 MBE 方法在蓝宝石衬底上氧等离子辅助下外延生长高质量 c 轴取向的 ZnO 薄膜, 用 Ru 作金属电极制备了 ZnO 紫外光电探测器; 与 Au、Ag 相比, Ru 具有非常好的热稳定性和化学稳定性; 在 1 V 偏压下获得 80 nA 的暗电流和 18 μ A 的光电流, 光暗电流比率达到 225, 时间常数为 13 ms^[51]。Yadav 等人利用射频磁控溅射技术, 研究了表面覆盖有不同金属 (Al, Cu, Sn, Pb, Au 和 Te) 超薄层材料的 ZnO 薄膜, 发现从金属转移到半导体中的电子可以在界面处补偿表面态并降低暗电导率, 相应地也增加了光电导性; 其中, 在仅为 140 μ W/cm² ($\lambda=365$ nm) 的紫外光照射下, Sn/ZnO 双层结构的紫外光电探测器具有最大的紫外光响应率(约 6 kV/W), 相应的响应时间仅为 65 ms^[52]。2013 年, Zhang 等人通过射频磁控溅射技术在石英衬底上溅射 ZnO 薄膜, 利用 Al 作为接触电极, 研制 MSM 结构的光电导型探测器, 在 365 nm 波长光照、5 V 偏压下, 光电流最大可达到 2.5 mA, 相应的光响应率为 1410 A/W^[53]。

由上述介绍的研究概况, 可以初步确定, ZnO 基紫外光电探测器的性能仍有很大的提升空间。但前提是需要对基于单纯 ZnO 薄膜体材料的紫外光电探测器进行改进, 以突破其自身的限制。通常的方法包括元素掺杂、复合材料、改进器件结构和材料制备工艺等等。本项目将从改进 ZnO 材料形貌结构的角度入手, 采用模板法, 利用酒精灯火焰法原位合成的洋葱状碳纳米颗粒 (CNPs) 作为模板, 结合射频磁控溅射和退火技术, 将原本 ZnO 薄膜体材料转换成具有新颖三维多孔纳米结构的 ZnO 材料, 并制作出 MSM 结构的紫外光电导型探测器。经过充分的调研分析, 可以推断, 与基于 ZnO 薄膜的同类型探测器相比, 这种新型探测器的光电响应性能将会有较大的提升。另外, 本实验还尝试利用原子层沉积技术, 在 ZnO 多孔表面沉积贵金属铂 (Pt) 颗粒, 用以进一步提升探测器的光电响应性能。

2 方案论证

高效的半导体材料是提高紫外探测器性能的关键,而材料的性能取决于其结构、物相、组分、晶型等因素。本论文研究是的一种三维多孔纳米结构 ZnO 的制备方法,以及基于该材料的 MSM 结构紫外光电导型探测器的光电响应性能。为了确保论文中方案的科学合理性,本章将从讨论三维多孔纳米结构,介绍碳纳米颗粒模板法,并解释在 ZnO 多孔表面沉积贵金属 Pt 颗粒的意图,这三个方面加以论证。

2.1 三维多孔纳米结构

2013 年, Crossland 等人在 Nature 杂志上撰文,表征论证了介孔单晶(MSC)结构具有极高的可及表面积,能满足许多应用中长程电子连接性和结构连贯性的要求,并能多次散射入射光,增加光吸收系数。文章介绍了他们利用介孔模板在稀释的反应溶液中通过种子成核生长方式,成功合成介孔单晶锐钛矿结构的 TiO₂。随后,他们利用这种结构的 TiO₂,通过全程低于 150 °C 的加工工艺,制作出全固态染料敏化太阳能电池,其光电转换效率高达 7.3%,为迄今报道之最^[54]。与传统的纳米颗粒相比,该种结构避免了纳米颗粒间的势垒,故具有相当高的导电性和电子迁移率;此外,因其简单的制备工艺,也让柔性基底的使用和多结型太阳能电池的制备成为可能。

尽管在本论文中研究的三维多孔纳米结构(孔径约为几十纳米到几百纳米)与上述介孔结构(孔径约为几纳米到几十纳米)有所区别,但是 Crossland 等人利用三维介孔结构设计实现高效率全固态染料敏化太阳能电池的思路及由此体现出的孔隙结构优势,在设计 ZnO 基紫外光电探测器的过程中值得借鉴。总体而言,三维多孔纳米结构在提升探测器光电响应性能方面所起到的作用包括以下几方面:

(1) 如图 2-1 所示,相比薄膜结构,三维多孔纳米结构可使外部入射的紫外光在其内部发生多次散射,增加材料的光吸收系数,从而提升探测器的外量子效率;

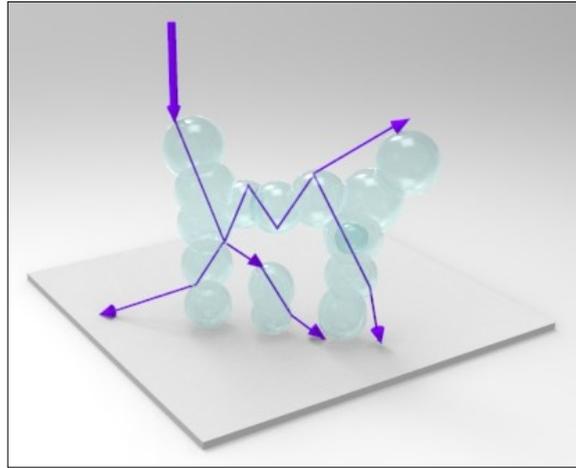


图 2-1 入射紫外光在三维多孔纳米结构中发生多次散射示意图

(2) 三维多孔纳米结构为 ZnO 紫外响应中 O_2 的吸附/解吸附过程提供了更大的作用表面积。这样可能会增强黑暗条件下 O_2 的吸附过程，俘获更多来自 ZnO 内部的自由电子，使暗电导率下降；同时，这也可能增强紫外光照下 O_2 的解吸附过程，导致 ZnO 中自由光生载流子浓度增加，从而使电极和 ZnO 之间与电子注入相关的肖特基势垒降低，光电导性增强（图 2-2）；但另一方面，更大的表面积也可能会增加表面态的数量，降低内量子效率和响应率；

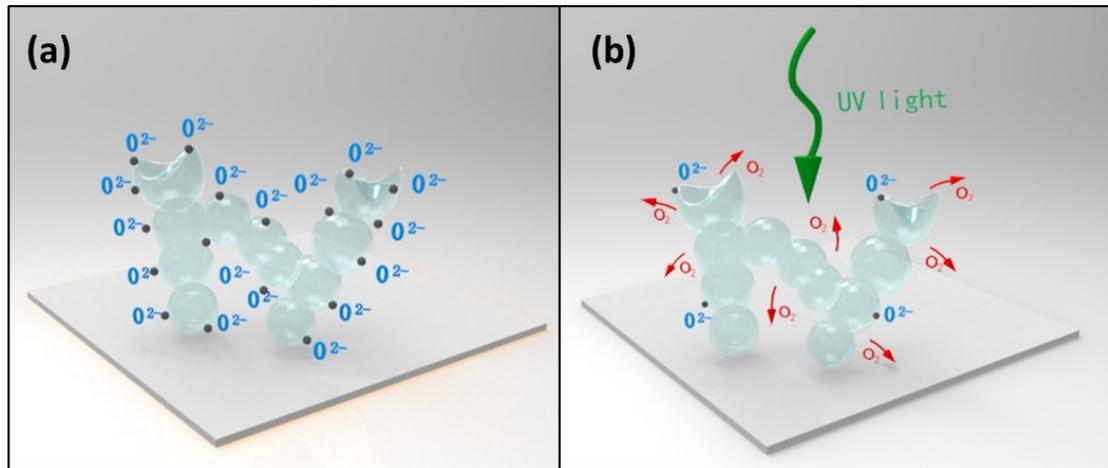


图 2-2 (a) 黑暗条件下， O_2 在 ZnO 多孔表面的吸附过程。(b) 紫外光照下， O_2 的解吸附过程

(3) ZnO 材料由原本的薄膜体结构变成了孔壁较薄且表面积更大的孔状结构后，一方面可使 O_2 吸附过程中形成的耗尽层（内建电场）在 ZnO 整体中的比例上升，在紫外光的照射下，进一步加速光生空穴-电子对分离，有利于缩短紫外响应的上升时间，另一方面也会使相等时间内 O_2 的解吸附过程增强，移除紫外光后，电流可在增强的 O_2 解吸附作用下更快地回落到暗电流水平，有利于缩短紫外响应的下降时间。

2.2 碳纳米颗粒模板法

制备多孔结构（或其他孔状结构，如介孔结构、空心球、纳米管等）的方法有很多种，较常见的有模板法^[55]、热蒸发法^[56]、自组装法^[57]等等。上述方法或多或少都存在问题，比如，有些方法以有机物作为模板，在模板去除过程中往往需要煅烧，导致 ZnO 可能会出现严重的团聚和晶粒生长现象。同时，在许多模板法中，模板的制作排布过于繁复，不利于实际大规模工业化生产。尽管本论文同样将采用模板法制备三维多孔纳米结构，但使用的碳纳米颗粒模板合成简单，排布随机，形成的粒径也较均匀，并且在退火去除模板的过程中不会影响 ZnO 的性质，具备实际大规模工业化生产的潜力。

2011 年，周军所在课题组报道了一种使用酒精灯火焰法原位合成洋葱状碳纳米颗粒（CNPs）的简易方法，并对其中的合成原理和碳纳米颗粒产物进行了系统性研究^[58, 59]。实验装置如图 2-3（a）所示；图 2-3（b）中位于碳纤维中心的平整黑色区域说明合成的碳纳米颗粒具有良好的均匀性；图 2-3（c）和（d）分别是在条形陶瓷片上合成的碳纳米颗粒的低分辨率和高分辨率 SEM 图，同样也可说明碳纳米颗粒在尺寸上的均匀性；图 2-3（e）是碳纳米颗粒典型的低分辨率 TEM 图，表明碳纳米颗粒呈现出树枝状的形态，并由此组成互相之间可以弯曲扭动的纳米颗粒网状结构；图 2-3（f）是碳纳米颗粒的高分辨率 TEM 图，可以看出，其是由许多同轴弯曲的石墨烯层堆叠起来的洋葱状结构，如同石墨。通过酒精灯火焰法原位合成洋葱状碳纳米颗粒的原理大致如下：起初，碳氢化合物在 800 °C 的温度下热分解，形成诸如 C₂H 或 C₄H₃ 的中间态自由基，随后通过环化反应，这些自由基被团聚成多环芳烃（PAHs）和富勒烯，最后发生脱氢作用。乙醇主要遵循以下两个反应式进行热分解，



C₂H₄ 的分解能够转换成 C₂H₂，随后 C₂H₂ 发生形成多环芳烃的反应。然而 C₂H₄O 则在形成具有弯曲堆叠石墨烯层碳纳米结构时起到重要作用。在形成洋葱状碳纳米颗粒结构的过程中，反应式（2-1）和（2-2）之间存在严格的平衡。通过雾化作用，带有弯曲石墨烯层结构的较小多环芳烃表面将被覆盖，使得多环芳烃逐渐累积变大。热分解温度的增加将会加剧碳纳米颗粒结晶化或石墨化的程度。

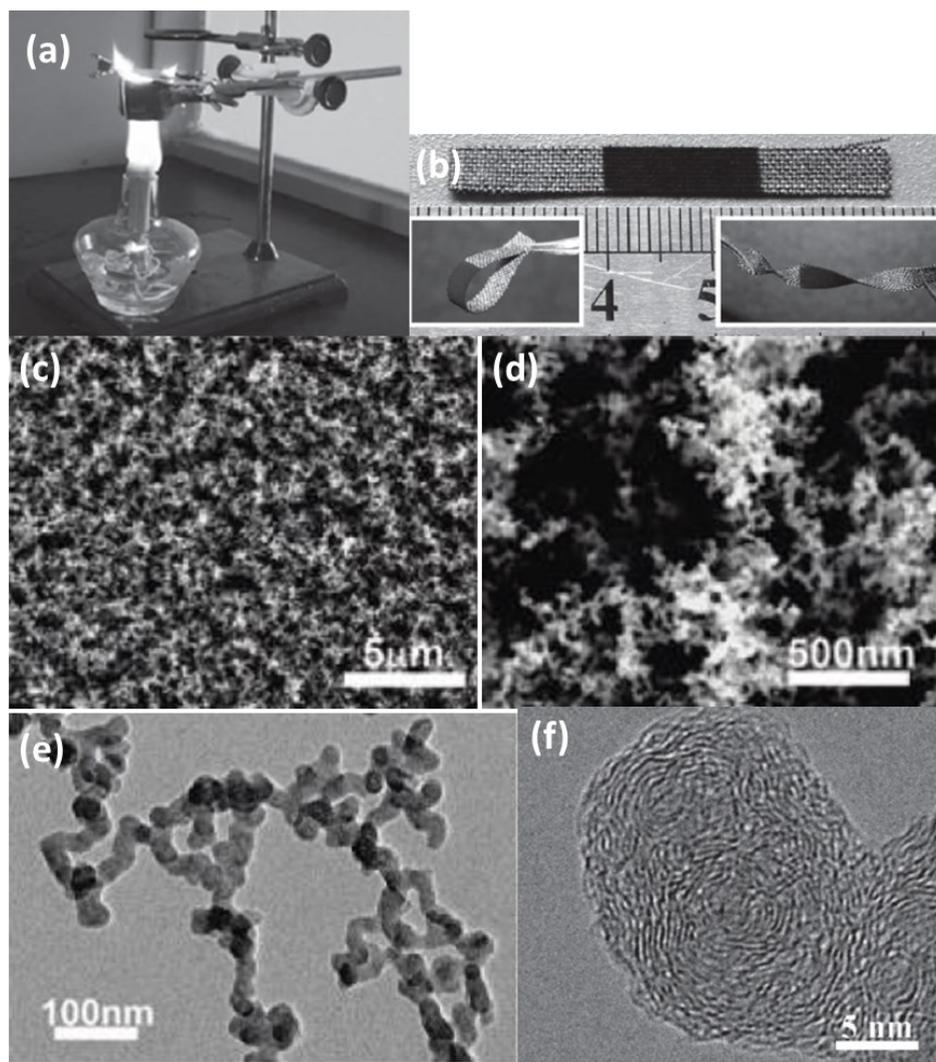


图 2-3 (a) 实验装置照片，基底放在距离焰心大约 5.5 cm 高处。(b) 合成在碳布上的碳纳米颗粒照片。碳布中心黑色区域表明碳纳米颗粒的存在。(c) 合成在条形陶瓷片上碳纳米颗粒的低分辨 SEM 图。(d) 生长在条形陶瓷片上碳纳米颗粒的高分辨 SEM 图。(e) 碳纳米颗粒的低分辨 TEM 图。(f) 碳纳米颗粒的高分辨 TEM 图

综上所述，若能参照上述实验，首先在玻璃基底上合成粒径均匀的洋葱状碳纳米颗粒，并以此作为模板，再采用射频磁控溅射技术，在碳纳米颗粒表面沉积 ZnO，形成 ZnO-CNPs 混合薄膜，然后利用退火的方式，将混合薄膜中的碳纳米颗粒模板去除，即可得到三维多孔纳米结构的 ZnO 材料。采用碳纳米颗粒模板法制备三维多孔纳米结构 ZnO 材料是本项目的重要创新点之一。

2.3 沉积贵金属 Pt 颗粒

通过调研，可以推测，在 ZnO 多孔表面沉积贵金属 Pt 颗粒，有可能会使探测器的光电流增加，暗电流减少，从而提升探测器的光电响应特性(包括响应率、灵敏度、电流开关比等)。理由如下：

- (1) Pt 的功函数 (5.65 eV) 大于 n 型 ZnO 的功函数 (5.16~5.3 eV)，当两种

材料接触后，ZnO 中的自由电子会朝 Pt 方向漂移，形成局部的肖特基势垒，一方面 ZnO 中的自由电子浓度会降低，暗电流下降，另一方面相应区域的空间电荷效应有所增强，有利于加速光生空穴-电子对分离，可能导致光电导性增强，光电流的上升^[60]；

(2)Pt 可能会部分转化为具有 p 型半导体性质的金属氧化物，从而在 Pt/ZnO 界面形成 p-n 结，产生空间电荷区，导致暗电流下降^[52, 61]。

由此，在光照强度不变的情况下，光电流的上升意味着探测器响应率的增加；同时，暗电流的下降，又会使探测器的灵敏度（或光暗电流开关比）提升。所以，在 ZnO 多孔表面沉积贵金属 Pt 颗粒，有可能进一步提升探测器的光电响应性能。

综上所述，基于三维多孔纳米结构 ZnO 材料、MSM 结构紫外光电导型探测器，相对于同类型 ZnO 薄膜探测器而言，有理由相信其光电响应性能可能会有较大的提升。同时，将利用酒精灯火焰法原位合成的洋葱状碳纳米颗粒作为模板并结合射频磁控溅射及退火技术的模板法，相比其它工艺方案，显得更加简单实用，新颖独特，同时又极具创造性，适合实际大规模工业化生产方式。另外，通过充足的调研分析，有理由推测在 ZnO 多孔表面沉积贵金属 Pt 颗粒之后，探测器的光电响应性能会进一步提升。因此，基于上述分析论证，本论文开展了以下相关实验，以验证本论文方案的科学合理性。

3 实验部分

3.1 实验材料

- (1) 无水乙醇：500 mL，分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司；
- (2) 载玻片：病理级，25×75×1 mm，江苏世泰实验器材有限公司；
- (3) ZnO 靶材：纯度>99.99%，江西科泰新材料有限公司；
- (4) 银浆：16031 PELCO，30 g，美国 TedPella 公司；
- (5) 铂源：三甲基(甲基环戊二烯基)铂(IV)，纯度 98%，美国 Sigma-Aldrich 公司。

3.2 实验仪器

- (1) 酒精灯：150 mL，四川蜀玻（集团）有限责任公司；
- (2) 多靶材磁控溅射镀膜机：JCP-600M4 型，北京泰科诺科技有限公司；
- (3) 等离子增强原子层沉积系统（PE-ALD）：KMP-100A-4 型，嘉兴科民电子设备技术有限公司；
- (4) 陶瓷纤维马弗炉：MICHEM 系列，北京盈安美诚科学仪器有限公司；
- (5) 半导体性能分析系统：4200-SCS 型，美国 Keithley 公司；
- (6) 场发射扫描电子显微镜：Nova NanoSem450 型，美国 FEI 公司；
- (7) 透射电子显微镜（配 X 射线能谱仪）：Tecnai G2 20 U-Twin 型，美国 FEI 公司；
- (8) X 射线粉末衍射仪：Bruker D8 Advance 型，德国 Bruker 公司；
- (9) IR-VIS-UV 分光光度计：UV-2550 型，日本岛津公司；
- (10) 手持式双波长紫外灯：ENF-260C，美国 UVITRON 公司。

3.3 工艺流程

如图 3-1 所示，是制备基于三维多孔纳米结构 ZnO 材料、MSM 结构紫外光电导型探测器并对其进行光电响应性能测试的基本流程，主要包括：酒精灯火焰法原位合成碳纳米颗粒模板，射频磁控溅射 ZnO，马弗炉退火去除模板，原子层沉积法沉积 Pt 颗粒，以及探测器原型制作、测试及表征，这五部分内容。以下将逐一叙述。

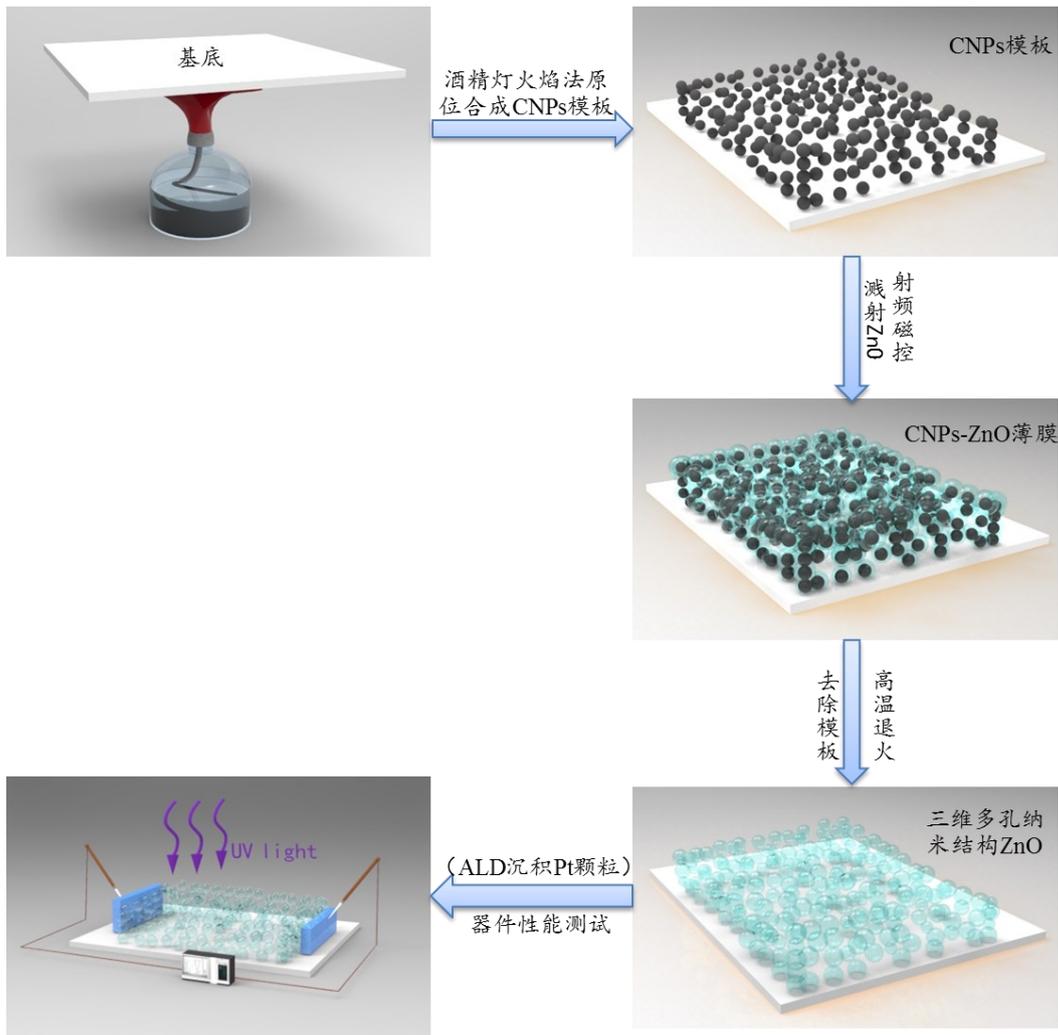


图 3-1 实验工艺流程示意图

3.3.1 合成碳纳米颗粒模板

在酒精灯中加入适量体积的酒精，并置于铁架台上。点燃酒精灯，调整试管夹和酒精灯，使火焰穿过上方试管夹的中心孔洞区域。调节试管夹的高度，使其上表面位于距焰心上方约 5.5 cm 处。待酒精灯充分燃烧约 10 min，火焰趋于稳定。

随后，如图 3-2 所示，将表面洁净的载玻片置于试管夹上，确保其能盖住火焰顶端，并在两边露出对称的火焰。开始计时，经过设定时间后，取下载玻片，自然冷却即可。为了探究不同碳纳米颗粒的收集时间对最终器件性能的影响，实验中收集了 0.5 min，1 min，1.5 min，2 min，3 min，5 min 和 10 min 这 7 组不同时间下的碳纳米颗粒模板，并做相应的标记。最终合成的碳纳米颗粒三维多孔纳米结构模板如图 3-3 所示。



图 3-2 酒精灯火焰法合成碳纳米颗粒的实验装置照片

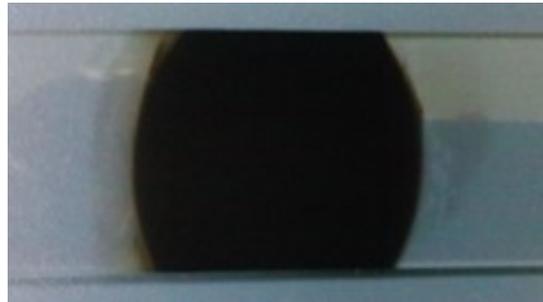


图 3-3 酒精灯火焰法原位合成的碳纳米颗粒三维多孔结构模板照片

3.3.2 射频磁控溅射 ZnO

将表面收集有碳纳米颗粒模板的载玻片和一片空白载玻片固定在磁控溅射镀膜机内的转盘上，关闭腔室，抽真空，按照参数（射频源，功率 80 W，氩气气流量 9.0 sccm），在碳纳米颗粒模板上溅射 ZnO。15 min 后，完成溅射。待腔室气压恢复到标准大气压，取出样品，在原来收集有碳纳米颗粒模板的载玻片表面得到的便是 CNPs-ZnO 薄膜（如图 3-4 所示），而空白载玻片表面得到的是单纯 ZnO 薄膜。

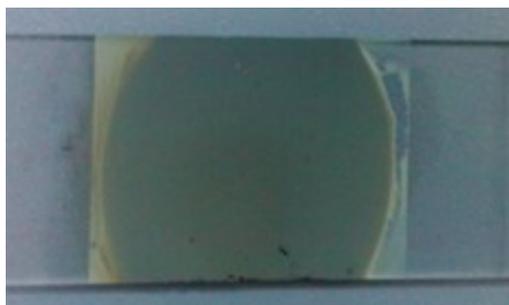


图 3-4 CNPs-ZnO 薄膜照片

3.3.3 去除模板

将具有 CNPs-ZnO 薄膜和 ZnO 薄膜的载玻片一同放入马弗炉中，设置参数（炉体升温 2~3 °C/min，至 500 °C，保持 2 h，自然降温），运行。退火完成后，将样品取出。此时，载玻片上 CNPs-ZnO 薄膜中的 CNPs 模板已被去除，得到的即为三维多孔纳米结构 ZnO 材料（如图 3-5 所示）。



图 3-5 三维多孔纳米结构 ZnO 材料照片（三维多孔纳米结构 Pt/ZnO 复合材料照片与此基本类似）

3.3.4 沉积 Pt 颗粒

为了研究在 ZnO 多孔表面沉积 Pt 颗粒对探测器光电响应性能的影响，需要将按照上述步骤处理过的三维多孔纳米结构 ZnO 材料放入等离子增强原子层沉积系统（PE-ALD）中反应，以沉积 Pt 颗粒。其中，反应的铂源为三甲基(甲基环戊二烯基)铂(IV)，铂源和氧气的脉冲时间是 1 s，反应时间是 10 s，吹扫时间是 30 s（吹扫气体为氩气），pumpline, purge, chamber 的温度是 150 °C，样品台温度是 300 °C，铂源瓶温度是 75 °C，工艺压力和补偿压力均为 0.1 Torr。经过 30 个工艺循环，便可在 ZnO 多孔表面沉积一定量 Pt 颗粒(如图 3-5 所示)。

3.3.5 探测器原型制作、测试及表征

选取载玻片上多孔材料（不论有无沉积 Pt 颗粒）的中部区域，在其表面刷上两条相距约为 0.5 mm 的细长银浆电极。为了保证银浆电极和 ZnO 之间形成良好的欧姆接触，往往要多使用一些银浆，确保其能完全渗入 ZnO 多孔结构中，与 ZnO 充分接触。待电极自然晾干，即完成探测器原型的制作（如图 3-6 所示）。

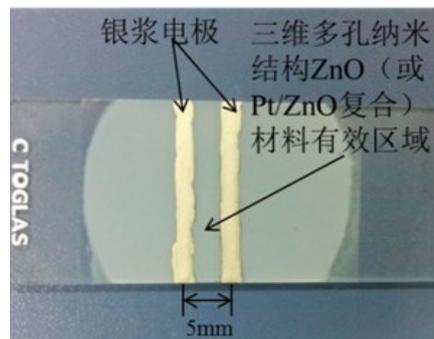


图 3-6 基于三维多孔纳米结构 ZnO（或 Pt/ZnO 复合）材料、MSM 结构紫外光电导型探测器原型

现在，开始探测器原型光电响应性能的测试。首先，将器件放日本岛津公司

的 UV-2550 型 IR-VIS-UV 分光光度计中,按照操作流程,测出器件在 200-800 nm 波长的光谱范围内对不同波长光的透过率(或吸收率),以确定器件能在 254 nm 波长紫外灯的照射下产生较强的紫外响应,并验证三维多孔纳米结构较薄膜结构在紫外波段有更大的吸收率。

下一步的工作是测量紫外灯的入射光功率密度:选择探测中心波长与紫外灯波长相对应的光功率计,在黑暗条件下清零,随后将紫外灯移至其正上方约 1 cm 处,便可测量出入射光功率密度。

完成上述工作后,将探测器置于连接有 Keithley 4200-SCS 型半导体性能分析系统的探针台上,两根探针分别接触两条银电极。启动测试系统,将参数设置如下:

测绘 I-V 曲线时,偏置电压变化范围为-10 V~10 V,电压变化步长为 0.1 V;测绘 I-t 曲线时,外加偏置电压为 10 V,采样点时间间隔为 0.05 s。然后,利用测试系统分别测绘出探测器在黑暗和 254 nm 紫外灯照射条件下的 I-V 特性曲线,判断探测器金属-半导体之间的接触类型是否为欧姆接触。若是良好的欧姆接触,就可继续测绘探测器的 I-t 曲线。具体操作是,先将探测器放置于黑暗环境中一段时间,待其暗电流趋于稳定,然后将紫外灯迅速移至探测器正上方约 1 cm 处,其电流开始增加;探测器的光电流趋于平稳后(约 120 s),迅速移除紫外灯,探测器的电流开始缓慢下降,当恢复至紫外光照前的暗电流大小时,即可停止测试。如此反复数次,确保测试结果的可重复性和正确性。最后,将测试系统中的数据导出,利用 Origin 软件处理,确定探测器的暗电流、光电流、响应(上升/下降)时间等,并以此计算其光暗电流开关比、响应率和探测率,等等。

在完成探测器光电响应性能测试后,利用 X-射线粉末衍射(XRD)对所得器件中的三维多孔纳米结构 ZnO(和 Pt/ZnO 复合)材料进行元素成分及物相分析。另外,再通过场发射扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对三维多孔纳米结构 ZnO(和 Pt/ZnO 复合)材料的形貌结构进行表征分析,等等。

4 结果分析

4.1 场发射扫描电镜 (SEM) 图像分析

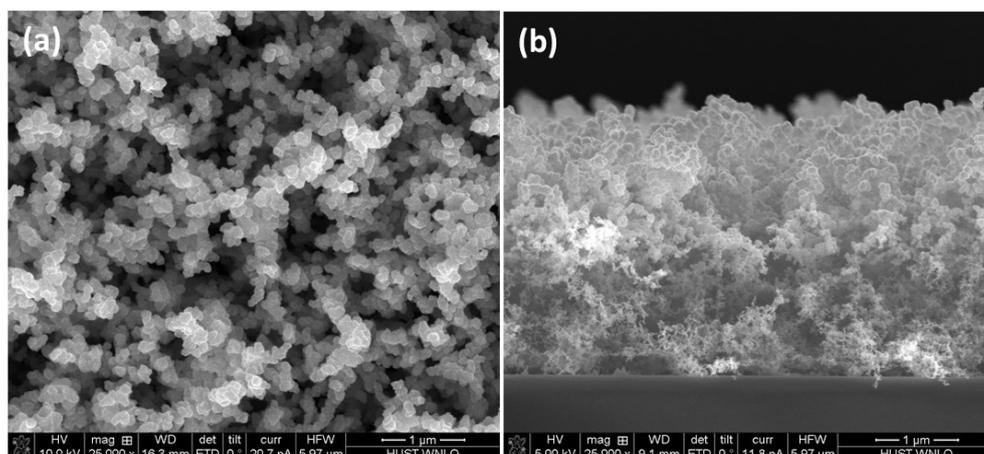


图 4-1 三维多孔纳米结构 ZnO 材料 (a) 正面 SEM 图像; (b) 截面 SEM 图像

如图 4-1 所示, 我们利用美国 FEI 公司的 Nova NanoSem450 型场发射扫描电子显微镜, 拍摄了是三维多孔纳米结构 ZnO (及 Pt/ZnO 复合) 材料的 SEM 图像。图 (a) 是材料的正面 SEM 图像, 图 (b) 是材料的截面 SEM 图像。从图中可以看出, 利用碳纳米颗粒模板制备的 ZnO 材料的确呈现出三维多孔纳米结构, 孔径均在几十至数百纳米的范围内。值得注意的是, ZnO 的含量自上而下逐渐减少, 而形成的孔状结构的数量相应地逐渐增加, 孔径尺寸也相应地逐渐变大。这主要是酒精灯火焰法原位合成的碳纳米颗粒多孔纳米结构模板的自身特点, 以及射频磁控溅射技术无法是碳纳米颗粒模板的不同深度溅射到等量 ZnO 颗粒的技术特点所造成的。另外, 因为 Pt 颗粒粒径一般在纳米级别, 无论在 ZnO 多孔表面沉积与否, 场发射扫描电镜一般都难以拍摄到, 所以最终得到的 SEM 图像基本无变化。

除此之外, 经过研究, 发现实验中制备的三维多孔纳米结构 ZnO 材料的厚度大致由碳纳米颗粒模板的厚度决定, 约 2~4 μm 。其中, 对于收集碳纳米颗粒的时间在 1.5 min 以内的情形, 材料的厚度随时间的增加而逐渐增加; 若收集时间超过 1.5 min, 材料的厚度基本保持稳定, 约 3.5~4 μm , 显然, 之后收集时间的增加将会对材料的孔状结构产生更大影响。但无论如何, 实验中制备的三维多孔纳米结构在孔径大小和分布规律上不会发生质的改变。

4.2 透射电镜（TEM）图像分析

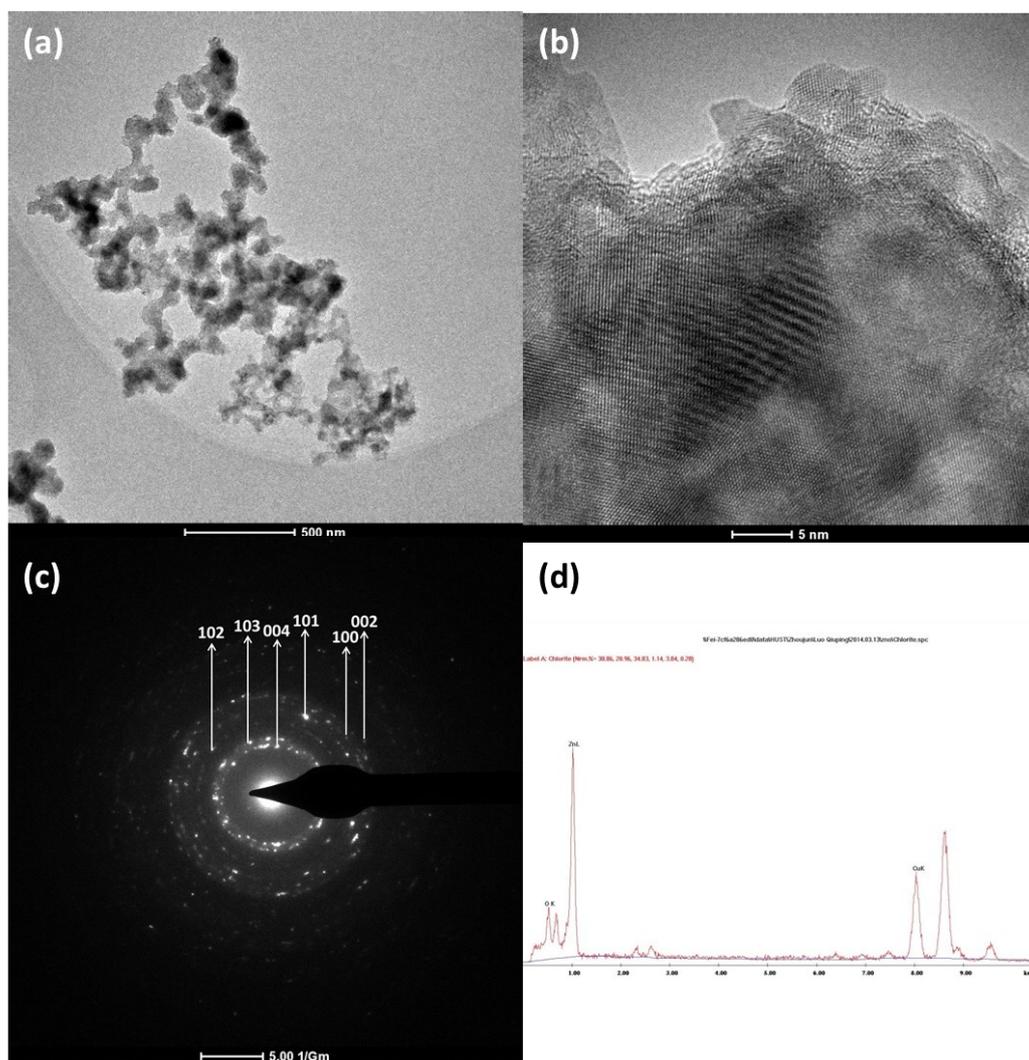


图 4-2 三维多孔纳米结构 ZnO 材料 (a) 低分辨率 TEM 图像; (b) 高分辨率 TEM 图像; (c) 选区电子衍射图谱 (SAED); (d) X 射线能谱图 (EDS)

如图 4-2 所示,我们利用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 20 U-Twin 型透射电子显微镜 (配 X 射线能谱仪), 拍摄了是三维多孔纳米结构 ZnO (及 Pt/ZnO 复合) 材料的 TEM 图像。由图 4-2 (a) 可以看出, 制备的三维多孔纳米结构 ZnO (及 Pt/ZnO 复合) 材料的形貌, 如同之前报道所述的碳纳米颗粒模板, 大部分呈现树枝状形态, 互相之间可以弯曲扭动, 并且其中一部分与自身或其它部分相互围绕, 形成纳米孔状结构, 因而在整体材料中体现出三维多孔的纳米结构特点。图 4-2 (b) 高分辨率 TEM 图像中的各向晶格条纹, 以及图 4-2 (c) 中电子衍射图谱的数条衍射光环, 都证明制备的 ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于多晶类型。图 4-2 (d) 验证了多孔材料的组成元素及其含量, 主要含有 Zn、O、Cu 等。

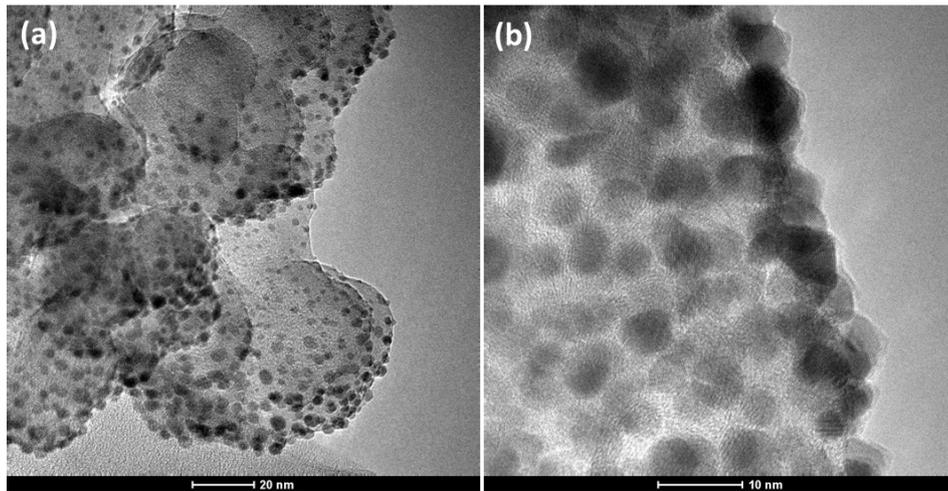


图 4-3 三维多孔纳米结构 Pt/ZnO 复合材料 (a) 低分辨率 TEM 图像; (b) 高分辨率 TEM 图像

从图 4-3 中可知, 通过等离子增强原子层沉积技术, 一定量粒径在纳米级别的 Pt 颗粒被沉积在 ZnO 多孔表面, 得到的复合材料依然是多晶类型。

4.3 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析

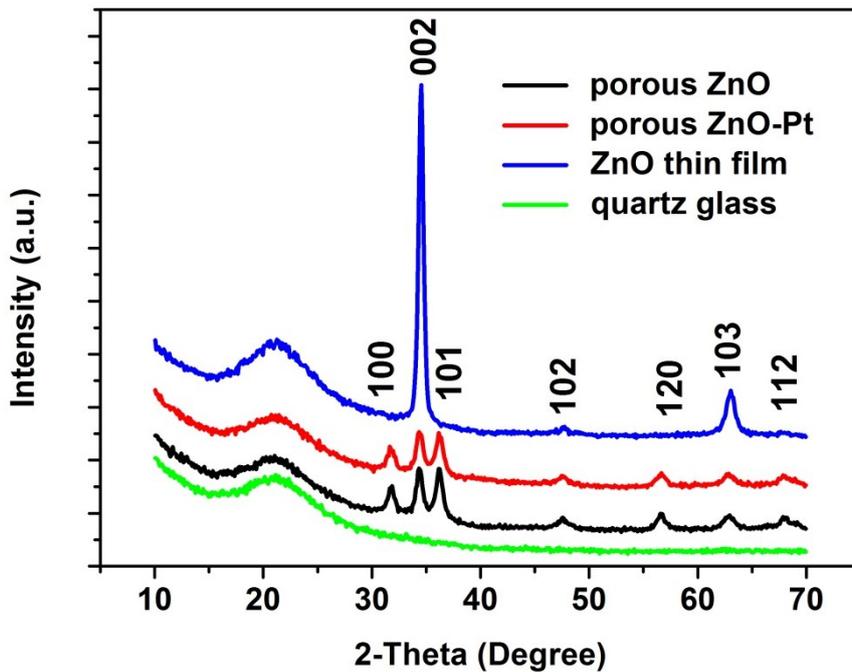


图 4-4 石英基底、ZnO 薄膜、三维多孔纳米结构 ZnO (和 Pt/ZnO 复合) 材料的 XRD 谱图

在本实验中, 为了研究产物的晶相和组分, 我们利用德国 Bruker D8-Advance X 射线粉末仪对产物的物相成分进行了表征。图 4-4 是 ZnO 薄膜, 三维多孔纳米结构 ZnO 材料和 Pt/ZnO 复合材料的 XRD 谱图。由图可知, 位于 $2\theta = 21.7^\circ$ 的宽峰来自基底石英玻璃。通过对比标准 PDF 卡片, ZnO 薄膜, 三维多孔纳米结构 ZnO 材料和 Pt/ZnO 复合材料三者的衍射峰都与 ZnO 衍射峰相对应, 均为典型的 ZnO 六方纤锌矿结构 (P_3^6mc , $a = 3.2495 \text{ \AA}$, $c = 5.2069 \text{ \AA}$, JCPDS no.

36-1451), 无杂质峰, 说明样品内无杂质。其中, ZnO 薄膜的(002)晶面的衍射峰为其最主要的衍射峰, 衍射强度显著高于其他晶面的衍射峰, 峰形尖锐, 这意味着它具有良好的取向性, 结晶性较好; 而三维多孔纳米结构 ZnO 材料与 Pt /ZnO 复合材料的 XRD 衍射峰数量及位置相同, 均具有 (100), (002), (101) 等不同晶向的衍射峰, 可知其取向均为各向异性; 另外, 三维多孔纳米结构 Pt /ZnO 复合材料样品的 XRD 谱图并未显示 Pt 的衍射峰, 这可能是由于样品中颗粒数量较少, 未能与 X 射线形成强烈的衍射所导致。

4.4 紫外-可见光 (UV-Vis) 吸收光谱分析

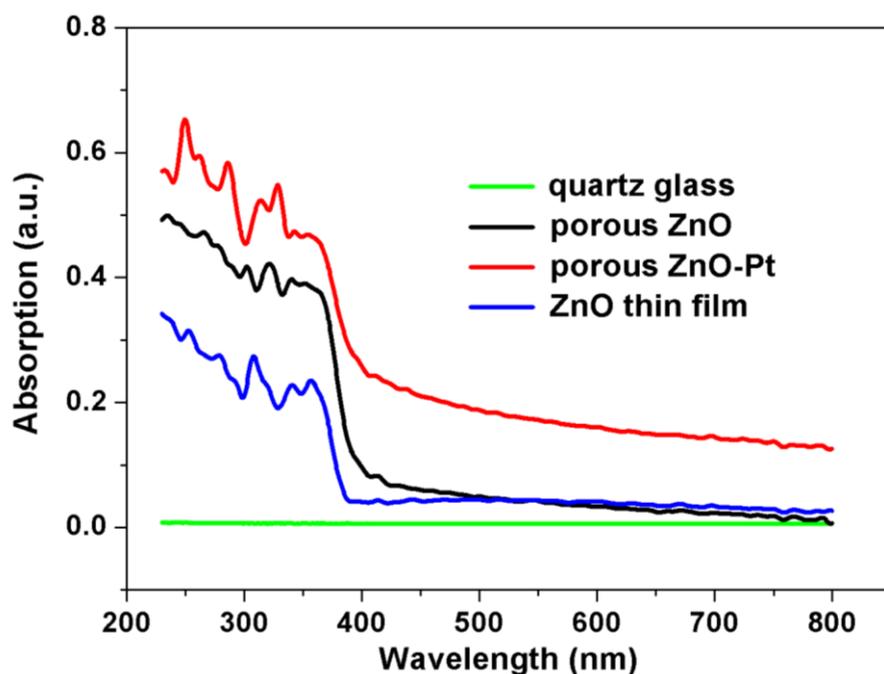


图 4-5 石英基底、ZnO 薄膜、三维多孔纳米结构 ZnO (和 Pt/ZnO 复合) 材料在紫外-可见光波段的光谱吸收曲线

本实验中, 为了研究材料在紫外-可见光波段的光谱吸收, 我们利用日本岛津公司的 UV-2550 型 IR-VIS-UV 分光光度计对材料进行了测试。图 4-5 是 ZnO 薄膜, 三维多孔纳米结构 ZnO 材料和 Pt/ZnO 复合材料在紫外-可见光波段的光谱吸收曲线。由图可知, 相对 ZnO 薄膜, 三维多孔纳米结构 ZnO 材料在紫外波段有更高的吸收率, 在 350nm 前后, 增加了约 74%; 在 254nm 处, 增加了约 60%。可见, 三维多孔纳米结构的确可使外部入射的紫外光在其内部发生多次散射, 增大 ZnO 材料的光吸收系数。另外, 值得注意的是, 三维多孔纳米结构 ZnO 材料和 Pt/ZnO 复合材料在可见光波段的吸收率曲线随着波长蓝移而逐渐上升, 这与 ZnO 薄膜的吸收率曲线所呈现的趋势不一致, 也与 ZnO 材料的性质相悖。这说明, 三维多孔纳米结构的材料中存在一定量的表面态和杂质能级等, 造成材料对可见光波段的吸收。

4.5 探测器光电响应性能的比较分析

本实验中，为了研究探测器的光电响应性能，我们利用美国 Keithley 公司的 4200-SCS 型半导体性能分析系统和配套的探针台对探测器进行了测试，并记录了相关数据。

4.5.1 三维多孔纳米结构对探测器光电响应性能的影响

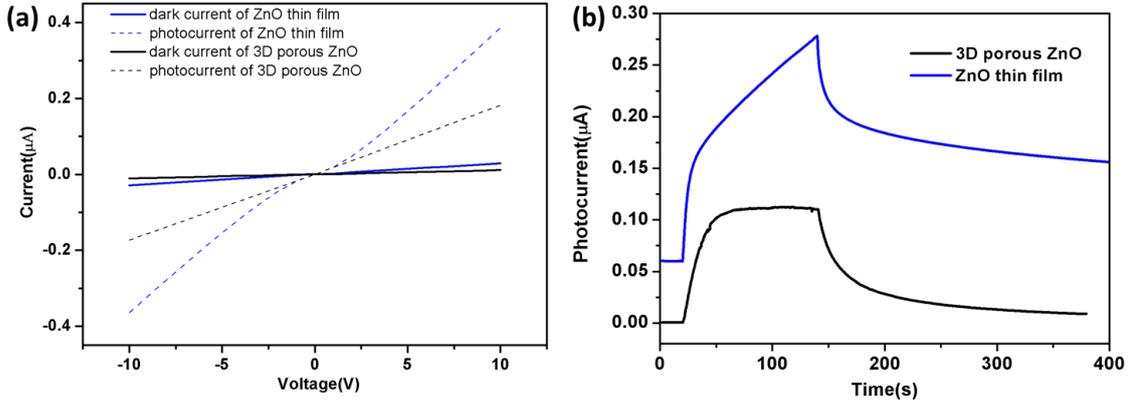


图 4-6 基于三维多孔纳米结构 ZnO 材料、MSM 结构紫外光电导型探测器和同类型 ZnO 薄膜探测器的光电响应特性曲线。其中，紫外光波长为 254 nm，光功率密度约为 $113.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，样品表面的入射光功率 $\Phi \cong 0.5\text{cm} \times 2.5\text{cm} \times 113.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ；光照始于 20 s 处，止于 140 s 处，历时 2 min，其余时间为黑暗环境。

表 4-1 基于三维多孔纳米结构 ZnO 材料、MSM 结构紫外光电导型探测器和同类型 ZnO 薄膜探测器的光电响应特性参量

样品	上升时间 T_r/s	下降时间 T_f/s	暗电流 I_d/nA	光电流 I_p/nA	开关比 I_p/I_d	
多孔结构	无 Pt	14.43	31.04	0.49	113	229.21
薄膜结构	无 Pt	>120	>300	59.8	278	~5

根据图 4-6 中的 I-V 特性曲线所表现出欧姆接触的电学特性，可以确定两种器件均属于 MSM 结构的光电导型探测器。根据图 4-6 和表 4-1 可知，基于三维多孔纳米结构 ZnO 材料、MSM 结构紫外光电导型探测器的光电流 I_p 和暗电流 I_d 相对于同类型 ZnO 薄膜探测器而言，均有所下降，然而其电流开关比 I_p/I_d 却大大增加。暗电流减小的原因可能是，多孔纳米结构为黑暗条件下 O_2 的吸附作用提供了更大的表面积，可以俘获更多来自 ZnO 内部的自由电子，使耗尽层在 ZnO 整体材料中的比例上升，电导率降低，即暗电流减小；至于光电流的下降，可能是由于多晶的 ZnO 多孔表面存在太多的表面态（复合中心），束缚了很多光生载流子，造成内量子效率和响应率的降低。但正是由于多孔纳米结构的存在，外部入射的紫外光可在其中发生多次散射，材料的光吸收系数增大，从而提升探测器的外量子效率，所以光电流并未如同暗电流般急剧地下降，最终也体现在电流开关比的变大。另外，可以看出，基于三维多孔纳米结构材料的探测器在响应时间

方面明显优于基于薄膜结构的同类型探测器。原因可能是，ZnO 由原本的薄膜体结构变成了孔壁较薄且表面积更大的孔状结构后，一方面使得 O₂ 吸附过程中形成的耗尽层（内建电场）在 ZnO 整体材料中的比例上升，在紫外光的照射下，光生空穴-电子对加速分离，有利于缩短响应的上升时间；另一方面也会使相等时间内 O₂ 解吸附过程增强，移除紫外光后，电流可在增强的 O₂ 解吸附作用下更快地回落到暗电流水平，有利于缩短响应的下降时间。总之，三维多孔纳米结构相对薄膜结构而言，在一些情形下，有助于缩短响应时间，降低暗电流，并提升电流开关比。

4.5.2 不同碳纳米颗粒模板收集时间对探测器光电响应性能的影响

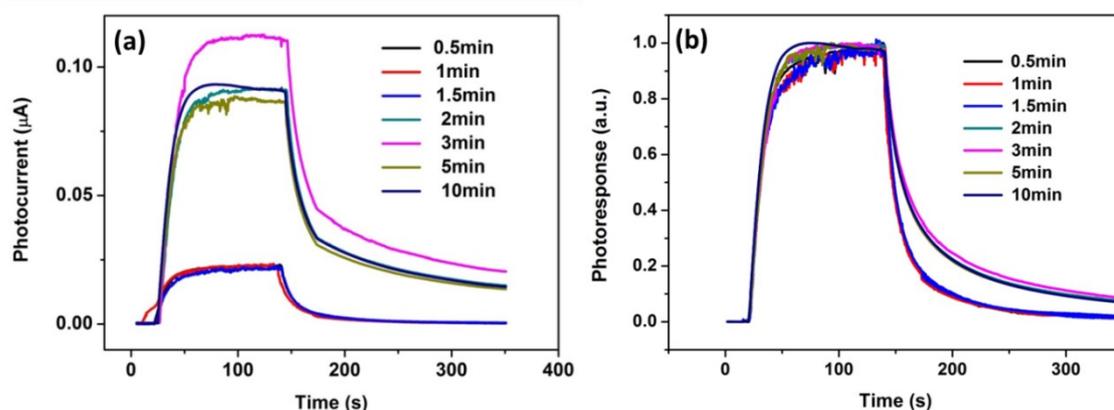


图 4-7 (a) 不同碳纳米颗粒模板收集时间所对应的基于三维多孔纳米结构 ZnO 材料、MSM 结构紫外光电导型探测器的光电响应 I-t 特性曲线；(b) 图 (a) 中电流归一化后的 I-t 特性曲线。其中，紫外光波长为 254 nm，光功率密度约为 113.1 μW/cm²，样品表面的入射光功率 $\Phi \cong 0.5\text{cm} \times 2.5\text{cm} \times 113.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ；光照始于 20 s 处，止于 140 s 处，历时 2 min，其余时间为黑暗环境。

表 4-2 不同碳纳米颗粒模板收集时间所对应的基于三维多孔纳米结构 ZnO 材料、MSM 结构紫外光电导型探测器的光电响应特性参量

样品		上升时间 T_r/s	下降时间 T_f/s	暗电流 I_d/nA	光电流 I_p/nA	开关比 I_p/I_d
0.5min CNPs	无 Pt	13.48	13.18	0.052	23.1	444.23
1 min CNPs	无 Pt	14.12	13.19	0.029	23.4	806.90
1.5min CNPs	无 Pt	14.30	27.50	0.050	22.3	441.58
2 min CNPs	无 Pt	14.02	27.50	0.434	92.0	211.98
3 min CNPs	无 Pt	14.43	31.04	0.493	113.1	229.21
5 min CNPs	无 Pt	15.01	26.37	0.321	88.6	276.01
10 min CNPs	无 Pt	13.10	27.52	0.312	93.3	299.04

图 4-7 和表 4-2 表明，碳纳米颗粒模板的收集时间的确会对最终探测器的光

电响应性能产生影响。根据 7 组样品的测试结果，可以发现，0.5 min 和 1 min 碳纳米颗粒模板所对应的探测器光电响应参数相近，2 min、3 min、5 min 和 10 min 碳纳米颗粒模板所对应的探测器光电响应参数变化不大，而 1.5 min 碳纳米颗粒模板所对应的探测器光电响应性能则位于上述两组数据之间，类似于一个性能过渡阶段。

从之前材料的 SEM 图像可知，三维多孔纳米结构 ZnO 材料的厚度大致由碳纳米颗粒模板的厚度决定，约 2~4 μm 。其中，对于收集碳纳米颗粒的时间在 1.5 min 以内的情形，材料的厚度随时间延长而逐渐增加；若收集时间超过 1.5 min，材料的厚度基本保持稳定，约 3.5~4 μm 。显然，当收集时间小于 1.5 min 时，影响探测器光电响应性能的主要因素集中于多孔材料的厚度之上；而当收集时间大于 1.5 min 时，收集时间的变化将可能会对材料孔状结构（如孔的数量、密度和孔径等）产生更大的影响。由于不同收集时间对应多孔材料的不同厚度和结构，导致每组器件在产生紫外响应时，各方面因素所起作用的大小也不一样，综合之后，得到上述结果。当然，由于样品之间的差异，尚无法保证完整重复上述实验数据，但是每次实验时得到的结果在趋势和规律上是几乎保持一致的。

综上所述，可以推测，在溅射等量 ZnO 的前提下，碳纳米颗粒模板的收集时间会对最终探测器的光电响应性能产生影响，并且在 1.5 min 前后存在一个性能过渡阶段。

4.5.3 沉积 Pt 颗粒对探测器光电响应性能的影响

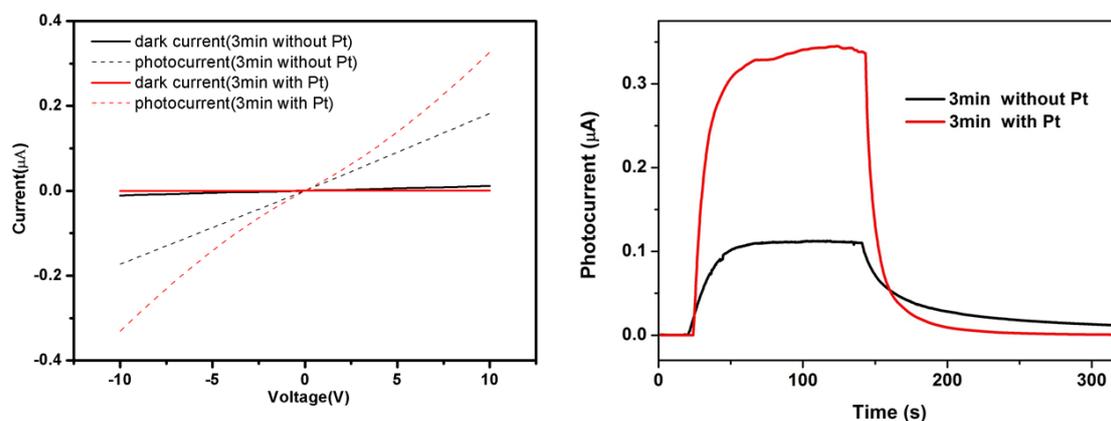


图 4-8 基于三维多孔纳米结构 ZnO（和 Pt/ZnO 复合）材料、MSM 结构紫外光电导型探测器的光电响应特性曲线。其中，紫外光波长为 254 nm，光功率密度约为 113.1 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，样品表面的入射光功率 $\Phi \cong 0.5\text{cm} \times 2.5\text{cm} \times 113.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ；光照始于 20 s 处，止于 140 s 处，历时 2 min，其余时间为黑暗环境。

表 4-3 基于三维多孔纳米结构 ZnO（和 Pt/ZnO 复合）材料、MSM 结构紫外光电导型探测器的光电响应特性参量

样品	上升时间 T_r/s	下降时间 T_f/s	暗电流 I_d/nA	光电流 I_p/nA	开关比 I_p/I_d
ZnO	14.43	31.04	0.49	113	229.21
Pt/ZnO	9.30	7.15	0.18	340	1888.89

尽管图 4-8 中沉积 Pt 颗粒后探测器在紫外光照下的 I-V 特性曲线发生了一些弯曲，但在总体上依旧表现出欧姆接触的电学特性，可以确定两种探测器仍均属于 MSM 结构的光电导型器件。根据图 4-8 和表 4-3 可知，在 ZnO 多孔表面沉积了一定量的 Pt 颗粒后，器件的光电流 I_p 有所上升，而暗电流 I_d 却下降，从而使得电流开关比 I_p/I_d 相对于基于单纯的三维多孔纳米结构 ZnO 材料的同类型探测器而言，大大增加。暗电流下降的原因可能是，Pt 的功函数（5.65 eV）大于 n 型 ZnO 的功函数（5.16~5.3 eV），当两种材料接触后，ZnO 中的自由电子会朝 Pt 方向漂移，形成局部肖特基势垒，导致大的界面电阻，ZnO 中的自由电子浓度降低，造成暗电流下降；也可能是，Pt 会部分转化为具有 p 型半导体性质的金属氧化物，从而在 Pt/ZnO 界面形成 p-n 结，产生空间电荷区，导致暗电流下降。另外，由于 Pt 和 ZnO 之间会形成局部的肖特基结，造成相应区域的空间电荷效应增强，有利于光生空穴-电子对的加速分离，光电导性增强，光电流变大，当然也有可能使响应时间缩短。从实验数据中，可以发现，器件的上升和下降时间的确有所减少。

5 总结

对于本次毕业设计过程，我的总结如下：

(1) 采用模板法，首次以酒精灯火焰法原位合成的碳纳米颗粒作为模板，并结合高温退火技术，方便地制备出三维多孔纳米结构材料，同时以 ZnO 作为应用实例，探究基于三维多孔纳米结构 ZnO 材料、MSM 结构紫外光电导型探测器的响应性能；

(2) 通过 SEM、TEM、XRD 等手段对三维多孔纳米结构的 ZnO (和 Pt/ZnO 复合) 材料进行表征，结果表明，制备的材料结构符合预期假设，重复率高，且 ZnO 呈现多晶状态；

(3) 通过 UV-Vis 等测试，确认与薄膜结构相比，三维多孔纳米结构的 ZnO (和 Pt/ZnO 复合) 材料在紫外波段有更大的吸收率；

(4) 制备的基于三维多孔纳米结构 ZnO 材料、MSM 结构紫外光电导型探测器，与基于 ZnO 薄膜同类型探测器相比，呈现出更短的响应时间，更小的暗电流以及更大的电流开关比；

(5) 在溅射等量 ZnO 的前提下，碳纳米颗粒模板的含量会对最终探测器的光电响应性能产生影响，并且在 1.5 min 前后存在一个性能过渡阶段；

(6) 在 ZnO 多孔表面沉积 Pt 颗粒后，探测器的响应特性会进一步改善，响应时间和暗电流减少 ($T_r \sim 9.30$ s, $T_f \sim 7.15$ s, $I_d \sim 0.18$ nA)，光电流上升 ($I_p \sim 340$ nA)，导致电流开关比大幅增加 ($I_p/I_d = 1889$)。

由于时间所限，本次毕业设计只完成了利用碳纳米颗粒模板法制备三维多孔纳米结构 ZnO 材料的内容。今后，如有机会，可尝试以此方法指导制备 SiO₂、CuO、Au、Ag 和 Ni 等材料的三维多孔纳米结构，从而可以淋漓尽致地体现出该模板法，同其他工艺方案相比，具有简单实用，新颖独特，适合实际大规模工业化生产方式等优点

致 谢

本论文是导师周军教授的精心指导和严格要求下完成的。

衷心感谢周老师对我的学业和生活的教导、关心和帮助。周老师渊博的学识、严谨的治学态度、和蔼可亲的为人以及对科研事业执著的追求，这一切都将对我今后的学习生涯产生深远的影响。

感谢罗秋苹博士的合作以及其在毕业设计过程的指导和帮助，让我初步具备了独立研究的能力，并为实验的开展指明了正确的方向，少走许多弯路，同时在其悉心的修改下，帮助我完成毕业论文的写作及科学论文的发表。

感谢曹远志、钟其泽、钟俊文、朱思伟等师兄在实验过程中给予的指导和帮助，教会我许多研究方法、数据处理的能力和仪器设备的使用，等等。

感谢胡彬副教授和袁龙炎副教授在毕业设计过程中给予的指导和帮助。

感谢胡琦旖师姐帮助绘制部分论文插图。

感谢武汉光电国家实验室唐江教授课题组为器件测试提供平台，唐老师及其博士生何俊刚、罗苗学长的指导使我得以快速顺利地完成器件性能测试的工作。

感谢武汉理工大学材料科学与工程学院姚斌硕士帮助我完成 XRD 分析的工作。

感谢我在香港科技大学电子与计算机工程系的导师郭海成教授，及潘甦师姐、夏之荷师兄，他们在毕业设计过程中为我之后赴港读博的相关事宜提供了帮助，让我能够专心学习和实验。

感谢我的同学张喆，熊显阔，韩羽等，以及辅导员王婧，班主任吴斌，在学习生活中给予我的关心、鼓励和帮助。愿各位今后一切顺利。

感谢我的朋友陈小冬，周世伟，陈琦琛，朱佐民等，在我心情烦闷的时候，给予我的关心和鼓励。愿彼此间的友谊地久天长。

感谢我的室友，在大学期间对我生活的照顾和包容。

感谢我的家人，是他们在背后默默地关心我、支持我，使我的学业能够顺利完成。

感谢本科阶段的老师和同学对我的关心和鼓励。

衷心感谢所有关心和帮助我的人。

参 考 文 献

- [1] Peng L, Hu L, Fang X. Low-dimensional nanostructure ultraviolet photodetectors. *Advanced Materials*, 2013, 25(37): 5321-5328.
- [2] Goldberg Y A. Semiconductor near-ultraviolet photoelectronics. *Semiconductor Science and Technology*, 1999, 14(7): R41.
- [3] 吴跃波. 磁控溅射制备 ZnO 及其掺 Al 薄膜与 MSM 紫外光电探测器的研制[博士学位论文]. 厦门: 厦门大学图书馆, 2008.
- [4] Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres. *Nature*, 2006, 441(7091): 325-328.
- [5] Konstantatos G, Sargent E H. Nanostructured materials for photon detection. *Nature nanotechnology*, 2010, 5(6): 391-400.
- [6] Bethell D, Schiffrin D J. Supramolecular chemistry. *Nanotechnology and Nucleotides*. *Nature*, 1996, 382(6592): 581.
- [7] InAs Dots T. Small Clusters Hit the Big Time. *Science*, 1996, 71: 16.
- [8] Louie S G. Nanoparticles behaving oddly. *Nature*, 1996, 384(LBNL--48762).
- [9] 李民乾. 纳米科学技术——面向 21 世纪的新科技. 1992.
- [10] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001.
- [11] 叶嘉雄, 常大定, 陈汝钧. 光电系统与信号处理. 北京: 科学出版社, 1997:127-210.
- [12] Monroy E, Calle F, Pau J, et al. AlGa_N-based UV photodetectors. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 230(3): 537-543.
- [13] Razeghi M, Rogalski A. Semiconductor ultraviolet detectors. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(10): 7433-7473.
- [14] Brown D M, Downey E T, Ghezzi M, et al. Silicon carbide UV photodiodes. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 1993, 40(2): 325-333.
- [15] Yan F, Xin X, Aslam S, et al. 4H-SiC UV photo detectors with large area and very high specific detectivity. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 2004, 40(9): 1315-1320.
- [16] Li D, Sun X, Song H, et al. Effect of asymmetric Schottky barrier on GaN-based metal-semiconductor-metal ultraviolet detector. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(26): 261102.
- [17] Katz O, Garber V, Meyler B, et al. Gain mechanism in GaN Schottky ultraviolet detectors. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(10): 1417-1419.
- [18] Osinsky A, Gangopadhyay S, Gaska R, et al. Low noise p- π -n GaN ultraviolet

- photodetectors. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(16): 2334-2336.
- [19] Li D, Sun X, Song H, et al. Realization of a high-performance GaN UV detector by nanoplasmonic enhancement. *Advanced Materials*, 2012, 24(6): 845-849.
- [20] Yadav H K, Sreenivas K, Gupta V. Enhanced response from metal/ZnO bilayer ultraviolet photodetector. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(17): 172113.
- [21] Liu K, Liu B, Wang S, et al. Influence of thin metal nanolayers on the photodetective properties of ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(8): 083110.
- [22] Wang D, Zhou J, Liu G. Effect of Li-doped concentration on the structure, optical and electrical properties of p-type ZnO thin films prepared by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 481(1): 802-805.
- [23] 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. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(19): 191103.
- [24] Liu Y, Gorla C, Liang S, et al. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(1): 69-74.
- [25] Liang S, Sheng H, Liu Y, et al. ZnO Schottky ultraviolet photodetectors. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 225(2): 110-113.
- [26] Zhang F, Ding Y, Zhang Y, et al. Piezo-phototronic Effect Enhanced Visible and Ultraviolet Photodetection Using a ZnO–CdS Core–Shell Micro/nanowire. *ACS nano*, 2012, 6(10): 9229-9236.
- [27] Wang Z L, Lao C, Zhou J. Super sensitive UV detector using polymer functionalized nanobelts: U.S. Patent 8, 294, 141. 2012-10-23.
- [28] Xu S, Qin Y, Xu C, et al. Self-powered nanowire devices. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(5): 366-373.
- [29] Wang Z L. Self-assembled nanoarchitectures of polar nanobelts/nanowires. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(10): 1021-1024.
- [30] 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. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(4): 2152-2153.
- [31] 宋词, 杭寅, 徐军. 氧化锌晶体的研究进展. *人工晶体学报*, 2004, 33(1): 81-87.
- [32] 叶志镇, 陈汉鸿. 直流磁控溅射 ZnO 薄膜的结构和室温 PL 谱. *半导体学报*, 2001, 22(8): 1015-1018.

- [33] Muth J, Kolbas R, Sharma A, et al. Excitonic structure and absorption coefficient measurements of ZnO single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85(11): 7884-7887.
- [34] Gorla C, Emanetoglu N, Liang S, et al. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85(5): 2595-2602.
- [35] Soci C, Zhang A, Xiang B, et al. ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain. *Nano Letters*, 2007, 7(4): 1003-1009.
- [36] Jin Y, Wang J, Sun B, et al. Solution-processed ultraviolet photodetectors based on colloidal ZnO nanoparticles. *Nano Letters*, 2008, 8(6): 1649-1653.
- [37] Braun F. Ueber die Stromleitung durch Schwefelmetalle. *Annalen der Physik*, 1875, 229(12): 556-563.
- [38] Schottky W. Halbleitertheorie der sperrschicht. *Naturwissenschaften*, 1938, 26(52): 843-843.
- [39] Mott N F. Note on the contact between a metal and an insulator or semiconductor. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1938, 34: 568-572..
- [40] Bethe H A. Theory of the boundary layer of crystal rectifiers. Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, 1942.
- [41] Rideout V. A review of the theory and technology for ohmic contacts to group III-V compound semiconductors. *Solid-State Electronics*, 1975, 18(6): 541-550.
- [42] Bardeen J. Surface states and rectification at a metal semiconductor contact. *Physical Review*, 1947, 71(10): 717.
- [43] Cowley A, Sze S. Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems. *Journal of Applied Physics*, 2004, 36(10): 3212-3220.
- [44] 杨晓天, 刘博阳, 马艳, 等. ZnO 基紫外探测器的制作与研究. *发光学报*, 2004, 25(2): 156-158.
- [45] 叶志镇, 张银珠, 陈汉鸿, 等. ZnO 光电导紫外探测器的制备和特性研究. *电子学报*, 2004, 31(11): 1605-1607.
- [46] 叶志镇, 李蓓, 黄靖云, 等. ZnO 薄膜肖特基二极管的研制. *发光学报*, 2004, 25(3): 283-286.
- [47] Xu Q, Zhang J, Ju K, et al. ZnO thin film photoconductive ultraviolet detector with fast photoresponse. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 289(1): 44-47.
- [48] Liu K, Ma J, Zhang J, et al. Ultraviolet photoconductive detector with high

- visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film. *Solid-State Electronics*, 2007, 51(5): 757-761.
- [49] Zheng X, Li Q S, Zhao J, et al. Photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO films. *Applied Surface Science*, 2006, 253(4): 2264-2267.
- [50] Basak D, Amin G, Mallik B, et al. Photoconductive UV detectors on sol-gel-synthesized ZnO films. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 256(1): 73-77.
- [51] Lin T K, Chang S J, Su Y K, et al. ZnO MSM photodetectors with Ru contact electrodes. *Journal of crystal growth*, 2005, 281(2): 513-517.
- [52] Yadav H K, Sreenivas K, Gupta V. Enhanced response from metal/ZnO bilayer ultraviolet photodetector. *Applied physics letters*, 2007, 90(17): 172113.
- [53] Zhang X, Hui K, Hui K. High photo-responsivity ZnO UV detectors fabricated by RF reactive sputtering. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(2): 305-309.
- [54] Crossland E J W, Noel N, Sivaram V, et al. Mesoporous TiO₂ single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance. *Nature*, 2013, 495(7440): 215-219.
- [55] Wang X, Hu P, Fangli Y, et al. Preparation and characterization of ZnO hollow spheres and ZnO-carbon composite materials using colloidal carbon spheres as templates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(18): 6706-6712.
- [56] Gao P X, Wang Z L. Mesoporous polyhedral cages and shells formed by textured self-assembly of ZnO nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(37): 11299-11305.
- [57] Caruso F. Hollow capsule processing through colloidal templating and self - assembly. *Chemistry-A European Journal*, 2000, 6(3): 413-419.
- [58] Yuan L, Tao Y, Chen J, et al. Carbon nanoparticles on carbon fabric for flexible and high-performance field emitters. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(11): 2150-2154.
- [59] Yuan L, Dai J, Fan X, et al. Self-cleaning flexible infrared nanosensor based on carbon nanoparticles. *ACS nano*, 2011, 5(5): 4007-4013.
- [60] Chen M W, Chen C Y, Lien D H, et al. Photoconductive enhancement of single ZnO nanowire through localized Schottky effects. *Optics Express*, 2010, 18(14): 14836-14841.
- [61] Yadav H K, Sreenivas K, Gupta V. Study of metal/ZnO based thin film ultraviolet photodetectors: The effect of induced charges on the dynamics of photoconductivity relaxation. *Journal of applied physics*, 2010, 107(4):

044507.