

Al 掺杂 ZnO 纳米线阵列紫外光探测器的特性与制备

李向前

(周口职业技术学院, 河南 周口 466000)

摘要 本研究采用水热法在FTO叉指电极上可控合成不同Al掺杂浓度的ZnO纳米线阵列, XRD和SEM结果表明所有样品均保持六方纤锌矿结构, 且纳米线沿着c轴垂直取向生长, 形成高比表面积有序阵列。基于此构建的紫外探测器在365 nm光照下均呈现显著光响应, 其中1%Al掺杂器件性能最优, 其响应度达到6 180 mA/W, 比探测率 1.51×10^{12} Jones, 外量子效率高达6090%, 主要原因是Al³⁺引入有效提高载流子浓度和迁移率, 同时优化表面氧吸附/脱附动力学。过量掺杂则由于晶格畸变加剧非辐射复合, 导致性能回落, 证实适量Al掺杂可协同调控ZnO光电特性, 为高性能自驱动紫外探测器提供可行路径。

关键词 紫外光探测器; 氧化锌; Al掺杂; 掺杂浓度; 水热法

基金项目: 河南省二〇二五年科技发展计划科技攻关项目“内电场驱动的高性能超快响应紫外探测器”(项目编号: 252102210202)。

中图分类号: TN361

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2026.14.006

0 引言

氧化锌(ZnO)作为一种直接宽禁带半导体, 凭借高达60 meV的激子束缚能、优秀的化学稳定性、可调节光电响应特性, 在紫外探测领域展现出较强的应用优势。对比GaN器件, ZnO纳米结构具有高比表面积、强光吸收能力、低制备成本等特征, 尤其一维纳米线阵列(ZNWAs)可提供定向载流子传输通道, 有效抑制体相复合。然而, 本征ZnO载流子浓度偏低、电导率不足, 限制其响应速度, 通过积极引入Al³⁺施主掺杂可有效调控费米能级位置, 全面提高自由电子浓度, 优化光电转换效率。基于此, 本文采用低温水热法在FTO叉指电极上原位生长不同Al/Zn原子比的ZNWAs, 系统考察掺杂对晶体取向、表面形貌、缺陷态分布的影响, 并构建自驱动型紫外探测器。通过对比响应度、比探测率、外量子效率、响应动力学参数, 分析Al掺杂浓度和器件性能的非线性关联机制, 为高性能、低成本紫外光电探测器的理性设计提供有力支撑。

1 试验分析

1.1 Al掺杂ZnO纳米线阵列生长

Al掺杂ZnO纳米线阵列(ZNWAs)的可控制备采用两步法: 先通过溶胶-凝胶旋涂结合高温退火在FTO叉

指电极上形成均匀ZnO:Al籽晶层, 再利用水热法实现取向生长。籽晶溶液由醋酸锌和硝酸铝按照Al/Zn原子比共溶于二乙二醇单甲醚, 加入单乙醇胺作为稳定剂, 经过70℃搅拌和30℃老化后旋涂在激光刻蚀的20对叉指电极, 线宽/间距均为0.2 mm表面, 400℃退火形成60~80 nm致密籽晶层, 为后续外延提供成核模板。水热阶段采用等摩尔六亚甲基四胺和硝酸锌体系, 引入同比例Al³⁺, 在93℃下反应1 h, HMTA缓慢水解调控OH⁻释放速率, 促使Zn²⁺沿c轴择优沉积, 形成垂直取向纳米线阵列。该工艺通过精确控制掺杂浓度、籽晶结晶质量、水热动力学参数, 实现纳米线尺寸、密度、晶体取向的协同调控, 为构建高性能光电界面奠定结构基础, 同时体现低温、低成本、可规模化制备的应用优势, 符合柔性光电器件发展需求。

1.2 Al掺杂ZnO纳米线阵列紫外光探测器制备

工作人员先将烘干样品放在马弗炉中, 环境温度为450℃, 退火1 h, 有效消除水热过程中残留的有机杂质, 修复晶格缺陷, 并激活Al³⁺施主能级, 全面提高载流子浓度、迁移率, 同时增强纳米线和FTO基底之间的欧姆接触特性。退火后自然冷却, 避免热应力导致的结构开裂。随后采用高导电性银胶在FTO叉

作者简介: 李向前(1973-), 男, 硕士研究生, 副教授, 研究方向: 计算机应用。

指电极两端分别粘接铜引线, 确保低接触电阻、机械稳定性, 引线接入 Keithley 4200 等光电测试系统。器件结构为典型的平面叉指型, 光敏层即垂直取向的 Al:ZNWAs, 其高比表面积和定向载流子传输路径有效促进光生电子-空穴对分离, 有效控制其复合。该制备流程具有简洁、无需复杂光刻、真空蒸镀等特征, 保留 ZnO 本征紫外选择性, 同时通过退火优化电学性能, 为后续系统评估不同 Al 掺杂浓度对响应度提供可靠器件平台。

1.3 器件表征

器件表征采用多尺度分析手段, 系统评估 Al 掺杂 ZnO 纳米线阵列的光电性能。SEM 观测显示纳米线呈六角柱状, 垂直基底生长, 直径约为 80 ~ 120 nm, 长度 1.5 ~ 2.0 μm , 随着 Al 掺杂浓度不断增加, 大幅度提高线密度, 但高掺杂样品出现轻微团聚; EDS 谱图证实 Al 元素均匀分布且原子比和投料比基本一致^[1]。XRD 图谱仅呈现 ZnO 纤锌矿 (002) 主峰, 无杂相, 表明 Al³⁺ 成功取代 Zn²⁺ 晶格位点, 并未破坏晶体取向性。

(002) 峰位随掺杂量微移, 反映晶格压缩应变。光电性能测试采用 Keithley 2400 在暗态和 365 nm 紫外光照下记录 I-V、I-t 曲线。所有器件均呈现较强的光生电流响应, 其中 1% Al 掺杂样品在 0 V 偏压下即表现出高响应度, 主要原因是优化的载流子浓度和表面氧吸附动力学平衡。该表征体系从形貌、成分、晶体结构到电学响应形成闭环验证, 为性能差异提供微观机制支撑^[2]。

进一步的光响应动力学分析表明, Al 掺杂显著调控 ZnO 纳米线的表面态密度、载流子复合速率。瞬态光电流测试显示, 1% 掺杂样品的上升时间 (τ_n) 和衰减时间 (τ_d) 明显快于未掺杂及高掺杂样品, 说明适量 Al 引入有效抑制深能级缺陷, 促进光生电子-空穴对的分离与传输。同时, Mott-Schottky 测试揭示其平带电位负移, 载流子浓度提高近一个数量级, 证明电导率增强的内在机制。结合 XPS 价带谱分析, Al 掺杂还引起费米能级上移, 优化能带结构, 有利于界面电荷转移。

2 研究结果与分析

2.1 晶体结构与形貌特性分析

XRD 图谱 (见图 1) 表明, 所有 Al 掺杂 ZnO 纳米线阵列 (ZNWAs) 均呈现典型的六方纤锌矿结构, 未检测到 Al₂O₃, 证实 Al³⁺ 成功替代 Zn²⁺ 进入晶格。随着 Al 掺杂浓度不断增加, (100)、(002)、(101) 衍射峰强度先增强后减弱, 1% 样品达到峰值, 反映其结晶

质量最优; 更高掺杂引发晶格畸变, 导致衍射强度下降。SEM 图像 (见图 2) 显示纳米线垂直 FTO 基底生长, 顶端呈六边形截面, 直径由未掺杂的 20 ~ 40 nm 增加 4% 掺杂的约 80 nm, 主要原因是 Al³⁺ 改变表面能。截面 SEM (见图 2(f)) 测得 1% 样品长度约 300 nm, 阵列致密且取向一致。EDS 谱 (见图 3) 明确检出 Zn、O、Al 三元素, 结合电阻率下降两个数量级、XRD 无杂相, 排除 Al 单质残留, 确证 Al 有效掺入晶格^[3]。

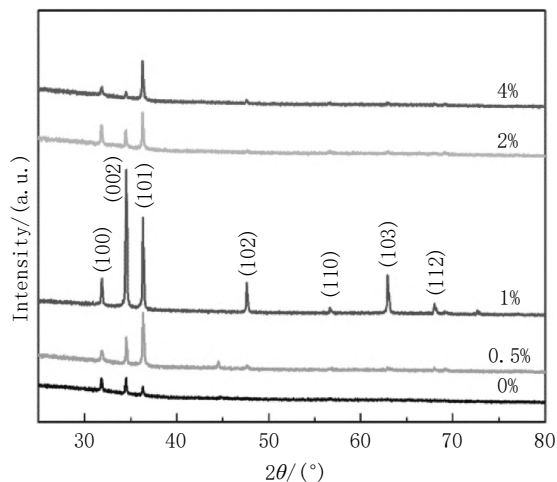


图 1 XRD 图谱

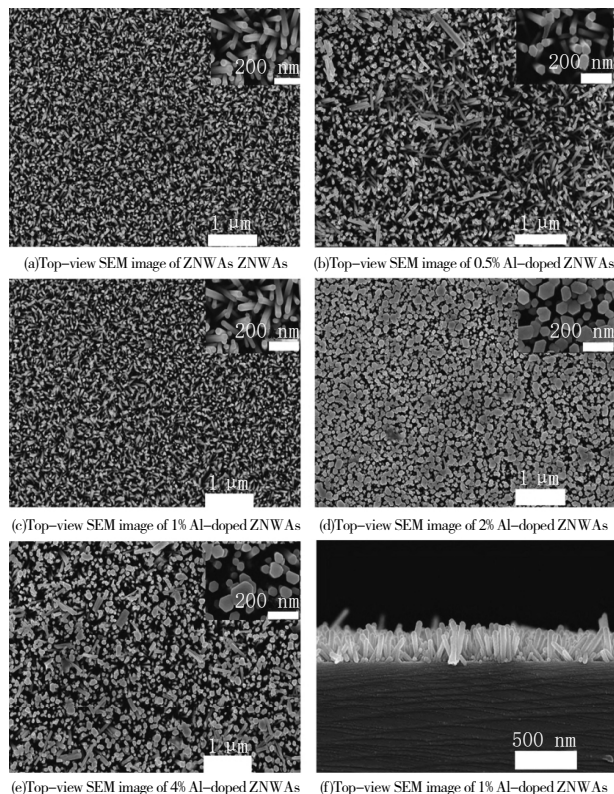


图 2 不同 Al 掺杂 ZNWAs 的 SEM 图

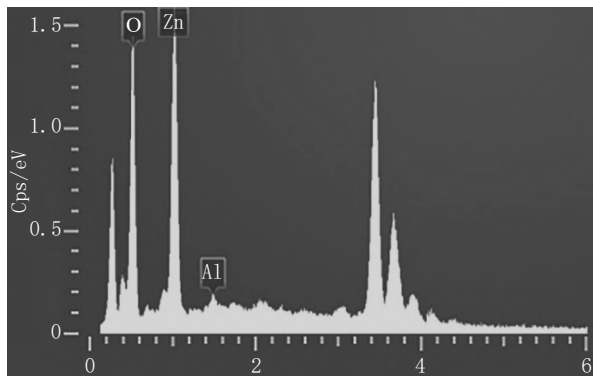


图3 1%Al掺杂ZnO的EDS图谱

2.2 光电响应性能定量评估

器件在 $-5 \sim 5$ V偏压下I-V特性显示,所有探测器暗电流相对较低,表明良好绝缘性。1%Al掺杂样品暗电流显著升高,反映其电阻率最低,来自适量 Al^{3+} 施主激活提高自由电子浓度^[4]。在365 nm紫外光照下,光电流普遍提升1~2个数量级,其中1%样品在0 V

表1 不同Al掺杂ZnO紫外光探测器主要性能参数

Al掺杂浓度	灵敏度 S (0 V)	响应度 R_λ ($\text{mA} \cdot \text{W}^{-1}$, 5 V)	上升时间 τ_r (s)	下降时间 τ_d (s)	探测率 D (Jones, 5 V)	外量子效率 EQE (%)
0%	2.39	17.9	11.58	17.39	1.71×10^{11}	8.96
0.50%	2.6	646	10.54	53.36	3.40×10^{11}	323
1%	83.2	6 180	4.12	14.45	1.51×10^{12}	3 090
2%	0.12	9.6	49.83	24.59	3.55×10^9	4.77
4%	0.07	0.012	1.76	6.43	1.12×10^8	0.0 058

3 结束语

本研究通过水热法在FTO叉指电极上成功制备取向一致、结晶良好的Al掺杂ZnO纳米线阵列,并系统构建系列自驱动型紫外光探测器。实验表明,Al掺杂浓度显著调控器件光电性能,1%掺杂样品展现出最优响应度、比探测率、外量子效率,其原因是高结晶质量、适宜载流子浓度、高效表面光电过程的协同作用。过量掺杂则由于晶格畸变加剧非辐射复合和光散射,导致性能退化。该工作不仅体现了施主掺杂对于ZnO一维结构光电特性的调控机制,还验证了低温溶液法在构建高性能、低成本、大面积紫外探测器方面的可行性,为柔性光电子、环境监测、军事预警等领域的器件开发提供了可靠的技术路径。

参考文献:

[1] 袁兆林,许庆鹏,谢志文,等.Al掺杂ZnO纳米线阵列紫外光探测器特性[J].光子学报,2024,53(07):118-126.

偏压下电流由 4.11×10^{-10} A增至 3.46×10^{-8} A。依据计算性能参数,1%器件灵敏度(S)达到83.2,响应度6 180 mA/W,比探测率 1.51×10^{12} Jones,外量子效率3090%,显著优于其他掺杂比例(如表1所示)。过量掺杂由于受到载流子迁移率下降、光散射增强因素影响,导致其急剧劣化^[5]。

2.3 响应动力学与综合性能对比

I-t测试在3 V偏压、周期性紫外开关条件下进行,所有器件呈现可重复光响应^[6]。1%Al掺杂样品响应/衰减时间分别为4.12 s和14.45 s,优于未掺杂(11.58/17.39 s)及高掺杂样品,表明适量Al掺杂加速表面氧吸附/脱附动力学,促进光生载流子分离。该表现主要受到多个因素影响,如高结晶质量减少体相复合,优化载流子输运降低暗电流,有序阵列增强光捕获^[7]。该研究证实1%Al掺杂为ZnO纳米线紫外探测器性能提升的有效策略,具备自驱动、高灵敏、低成本的应用优势^[8]。

[2] 袁兆林,胡宇杰,吕季辉,等.ZnO纳米线阵列/PVK异质结紫外光探测器特性[J].光学学报,2022,42(22):7-12.

[3] 徐如意,李思雨,张清,等.基于微柱阵列的ZnO纳米线的微流控合成[J].微纳电子技术,2024,61(07):77-85.

[4] 吴茜,彭嘉隆,江金豹,等.等离子体增强型ZnO基纳米线异质结阵列光电探测器[J].红外与激光工程,2024,53(03):201-210.

[5] 周阳阳,张子英,翁滢.ZnO超细纳米线阵列的制备及其电化学性能[J].人工晶体学报,2021,50(03):536-541,547.

[6] 刘远港,张彦,张杰,等.电喷雾发射极超润湿性ZnO纳米线覆层的电沉积制备工艺[J].河北工业科技,2025,42(01):95-102.

[7] 李可心,靳晓频,高志远,等.Ga₂O₃纳米线在水热法合成中选择性生长弱化的原因[J].电子学报,2025,53(06):1906-1916.

[8] 刘佳,张英华,黄志安,等.三维ZnO/CdS/NiFe层状双金属氢氧化物光电催化氧化甲烷[J].工程科学学报,2021,43(08):1064-1072.