

Fabrication and Properties of Ultraviolet Photo-Detector Based on SiC Nanowires

Xiaoyan Yu, Gang Peng, Gongyi Li, Yanlan He, Yingqiu Zhou

Science College, National University of Defense Technology, Changsha
Email: penggang78@gmail.com

Received: Jan. 17th, 2012; revised: Jan. 29th, 2012; accepted: Feb. 1st, 2012

Abstract: A new type of Ultraviolet Photodetector (UVPDs) based on a bundle of highly aligned SiC nanowires was fabricated and the photo-electric properties of the UVPDs including I-V characteristic and time response *et al.* were studied in this paper. SiC nanowires were prepared by pyrolysis of a polymer precursor with ferrocene as the catalyst by a CVD route. The diameter of SiC nanowires varied from 100 to 200 nm while they were some centimeters long. A bundle of nanowires was fixed onto two legs in a custom base by conductive silver paste to form the UVPDs. The electrical measurements of the device show a big increase of current when explored the device to 254 nm UV light, and the rise time of the device is very short, but the fall time is relatively long.

Keywords: Ultraviolet Photodetector (UVPD); SiC Nanowires; Chemical Vapor Deposition (CVD)

SiC 纳米线紫外光探测器光电性能的研究

于晓燕, 彭 刚, 李公义, 何焰蓝, 周应秋

国防科学技术大学理学院, 长沙
Email: penggang78@gmail.com

收稿日期: 2012 年 1 月 17 日; 修回日期: 2012 年 1 月 29 日; 录用日期: 2012 年 2 月 1 日

摘 要: 基于一束高取向排列的 SiC 纳米线, 本文制备了一种新型的紫外光探测器, 并测试研究了其光电性能。采用传统化学气相沉积技术, 以二茂铁为催化剂, 通过聚合物热解的方法制备了长度达数厘米、直径为 100~200 nm 的 SiC 纳米线。探测器由导电银浆固定一束高取向排列的 SiC 纳米线到器件基座两个引脚上形成, 其光电性能测试研究表明, 器件暗电流很小、并且在 254 nm 紫外光照射时, 其光电流迅速变大; 器件反应时间很短而回复时间相对较长。

关键词: 紫外光探测器; SiC 纳米线; 化学气相沉积法

1. 引言

紫外光探测器无论在军用上还是在民用上都有重要的应用价值, 比如在引擎控制、太阳紫外辐射监测、紫外天文学、火焰传感器、安全空间通信、生物学和化学等方面, 因而其已成为光电探测领域的研究热点之一^[1-3]。目前, 研究较多的主要是基于宽禁带半导体的薄膜和单晶型紫外光探测器, 主要有 GaN^[4]、ZnO^[5,6]、SiC^[3,7]、TiO₂^[8,9]和金刚石^[10]等。然而, 用这

些材料制备的紫外光探测器的缺点也是显而易见的, 如成本高, 制造工艺复杂等。与此同时, 设备的小型化是工业生产和学术研究的一个不可阻挡的趋势。在这方面, 纳米线是在纳米尺度上构成各种设备的基本单元, 所以引起人们的广泛兴趣。近几年, 在各种一维的纳米结构中, 碳化硅(SiC)纳米线由于其独特的电学, 场发射, 光学, 超疏水性, 机械性能等引起了人们广泛的研究。在显示器, 电子纳米器件, 光电纳米

器件, 纳米复合材料, 光催化剂, 疏水器件等领域具有潜在的应用价值^[11-13]。

本文针对一种新型的基于一束高取向排列的 SiC 纳米线紫外光探测器的制备和光电性能进行了相关研究。首先测量了 CVD 法制备的棉花状 SiC 纳米线的紫外-可见吸收和反射光谱, 然后在自制的电学测试平台上测量了器件暗电流、254 nm 紫外灯照射下器件的 IV 特性和响应时间特性等。研究表明, 基于 SiC 纳米线的紫外光探测器, 具有极好的电学和光学性能, 在紫外探测方面具有潜在的应用价值。

2. 实验

采用聚合物热解-化学气相沉积技术, 在 1300 °C 保温 3 小时制备了长度为几个厘米, 直径分布在 100~200 nm 的棉花状的 β -SiC 纳米线, 具体细节我们已在文献[13]上详细报道。为研究纳米线的光电特性, 采用 Hitachi UV-4100 型紫外光谱仪测量了 SiC 纳米线的紫外-可见吸收和反射光谱, 扫描范围为 200~800 nm。探测器由导电银浆固定一束高取向排列的 SiC 纳米线到器件基座两个引脚上形成, 为提高导电银浆和纳米线的接触性能, 将其放入烘箱, 150 °C 烘烤 5 个小时。我们采用 20 W 杀菌灯作为紫外光源, 在自制的电学性能测试平台上测量了 254 nm 紫外灯照射下器件的 IV 特性和时间响应特性, 其中所需直流电压由通用的直流稳压电源提供, 通过探测器的电流采用精度为 $6^{1/2}$ 的安捷伦万用表检测。

3. 结果与讨论

图 1 所示为 β -SiC 纳米线的紫外-可见光吸收光谱图。从图中可以看出吸收(反射)边约为 420 nm。由文献可知, β -SiC 单晶的禁带宽度(EG)约为 2.3 eV 左右, 由下式(1)可算出, β -SiC 单晶的相应吸收(反射)边为 540 nm。

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (1)$$

其中 h 是普朗克常数、 c 是光速。与 β -SiC 单晶的吸收(反射)边相比, β -SiC 纳米线的吸收(反射)边有一个明显的蓝移, 这是由纳米量子尺寸效应引起的。同样由公式(1)可知, 吸收(反射)边蓝移, 则对应材料的禁带宽度变大, 我们可计算出 β -SiC 纳米线的禁带宽度

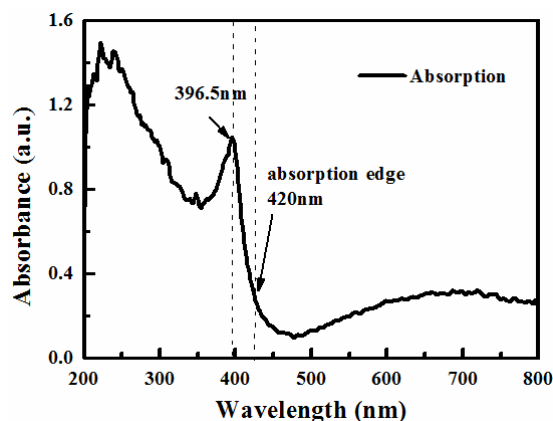


Figure 1. The UV-visible absorption and reflection spectrum of the SiC nanowires

图 1. β -SiC 纳米线的紫外-可见吸收光谱图

约为 2.96 eV。此外, 从图 1 中可以看出, β -SiC 纳米线在全紫外波段(200~400 nm)都具有较强的吸收而在可见光波段吸收很少, 这一结果表明我们制备的 SiC 纳米线有望适用于制作全波段的紫外光探测器。

用镊子从生长基上夹取一束 SiC 米线, 用导电银浆固定 SiC 纳米线两端到定制的间距为 2 毫米基座的两引脚上, 并在烘箱中 150 °C 保温 5 小时, 从而形成紫外光探测器。在图 2 中, (a)为 SiC 紫外探测器照片, (b), (c)为不同放大倍数下的高取向排列 SiC 纳米线形貌。从图中可以清楚观察到, 在两个电极之间有许多高度定向排列的 SiC 纳米线, 直径主要分布在 100~200 nm 之间¹。

图 3 为紫外探测器在无光照条件下和 254 nm 紫外光照射下的 I-V 曲线。从图中可知, 在 2 V 偏压下, 探测器暗电流约为 0.3 μ A; 当 254 nm 的 10 μ W/cm² 的紫外线照射时, 在 2 V 偏压下器件光电流约 7 μ A, 光电流和暗电流的比例大约是 23 倍²。

对于光传感器来说, 一般暗电流越小, 其电学性能越好。从暗电流 I-V 曲线可知, 纳米线与金属接触为肖特基接触, 我们制备的紫外光探测器结构上可以等效于串联的两个背靠背肖特基势垒, 电子被束缚在两个势垒之间, 没有光照的时候, 电子很难越过势垒形成电流。尽管在电极之间有众多高取向排列的

¹ 纳米线的具体数量很难清楚的计数出, 单根的 SiC 纳米线器件正在尝试采用聚焦离子束的方法制备中, 具体的实验结果将在后续的文章中报道。

² 由于紫外光源的限制, 其他波长的紫外光照射响应曲线还没有测试。我们已经定制了多个波长的紫外光 LED 光源, 实验结果将在后续文章中报道。

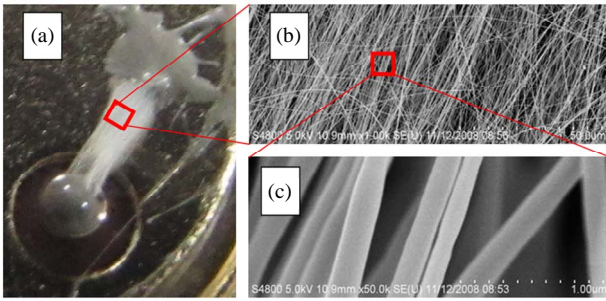


Figure 2. Photograph of the SiC UV sensor (a) and SEM morphology (b, c) of the bundle of SiC nanowires at different magnifications
图 2. SiC 紫外探测器(a)和为不同放大倍数下的 SiC 纳米线形貌 (b, c)

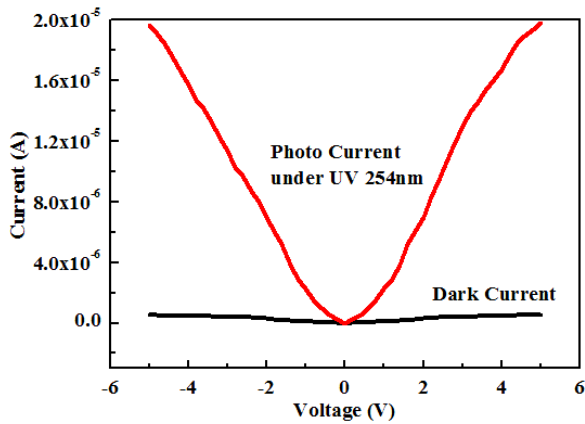


Figure 3. I-V characteristics of SiC UV sensor with no irradiation and under the 254 nm UV illumination

图 3. 紫外探测器在无光照条件下和 254 nm 紫外光照射下的 I-V 曲线

SiC 纳米线, 然而, 探测器的暗电流相对还是较低的。同时, 我们可以通过控制两电极间纳米线的数量和两个电极的间隙距离来控制暗电流大小, 使其满足实际的需求。

在具体的讨论紫外光引起的光电流变化之前, 我们注意到器件的电极接触为采用较厚的导电银浆(大于 500 微米厚), 紫外光很难穿透导电银浆到达金属与 SiC 纳米线的接触界面, 也就是说, 紫外光不能直接的作用到电极接触的肖特基势垒上。

当光子的能量大于禁带宽度 E_g 时, 入射光子被碳化硅纳米线吸收, 就激发出电子 - 空穴对, 使载流子浓度增加, 从而纳米线的导电性增加, 阻值减小^[7]。对于我们研究的 SiC 纳米线紫外光探测器来说, 在紫外光照射下, 一方面, 紫外光激发的空穴可以中和由于纳米线在空气中吸附氧原子而带来的负电中心, 从而增大纳米线电导率; 另一方面, 载流子浓度的增加会减少由于金属半导体接触表面缺陷带来的陷阱态,

从而降低肖特基势垒的高度, 将有更多的电子跃过势垒, 导致纳米线电导率的进一步增大^[14,15]; 此外, 在两个背靠背的肖特基势阱之间, 具有较长的区域(器件两电极之间间隙为 2 mm), 此区间在紫外光照射下具有光敏阻抗特性^[16]。因此, 在紫外光照射下, 纳米线的电导率大幅增加, 从而引起光电流大幅度的增加。

图 4 所示为器件在 2 V 偏压、254 nm 紫外灯照射下的时间响应特性曲线图。通过示波器测量显示上升时间非常快, 约为 18 毫秒。移除紫外灯后, 如果定义当器件电阻上升到暗电阻的 90%为器件回复时间, 则器件回复时间约为 33.5 秒。从上述结果可以看出器件回复时间相对较长。我们推测, 回复时间的长短主要与纳米线缺陷陷阱相关, 这些缺陷陷阱作为复合中心不仅分布在电极和 SiC 纳米线的接触界面处, 而且存在于纳米线表面和纳米线晶体内。光生空穴 - 电子对很容易被缺陷陷阱捕获, 从而导致较长的回复时间。通过改善碳化硅纳米线晶体质量和用欧姆接触代替肖特基接触, 将减少缺陷陷阱引起的复合诱导, 从而缩短了响应时间^[16-18]。

4. 结论

总之, 利用 CVD 法制备了长度达厘米量级的 β -SiC 纳米线, 并在此基础上制备了一束高取向排列的 SiC 纳米线紫外光探测器。该器件在 2 V 偏压下的暗电流为 0.3 μ A, 254 nm 的紫外灯照射下的光电流为 7 μ A。光电流和暗电流的比例约为 23 倍。在紫外光下, 电流的大幅增加不仅因为紫外光下金属半导体的

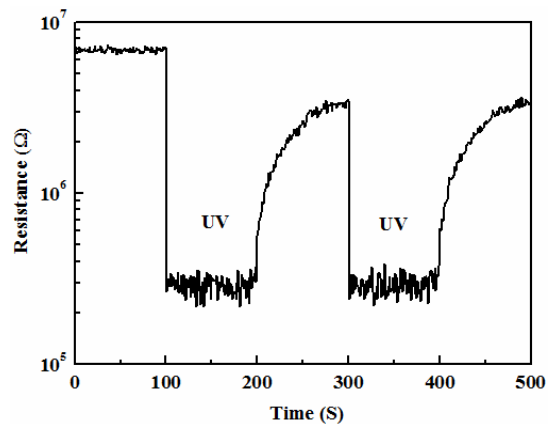


Figure 4. The time response of the devices measured under the irradiation of a 254 nm bactericidal lamp at 2 V bias
图 4. 器件在 2 V 偏压、254 nm 紫外灯照射下的时间响应特性曲线图

接触肖特基势垒高度的降低,同时也由于两个背靠背肖特基势垒之间的中性纳米线半导体具有光敏阻抗特性的缘故。该器件上升时间和下降时间分别为 18 ms 和 33.5 s, 回复时间的较慢的主要原因是由于在接触界面和中性区域存在大量的作为复合中心的缺陷陷阱所引起的。我们可以通过改善纳米线制备工艺,改善电极接触和优化器件结构来进一步改进器件的性能。该器件在全紫外光波段具有较强的吸收,从而在全波段紫外光探测方面具有较广泛的应用前景。

5. 致谢

本文得到了国家自然科学基金(批准号: 11104348)与国防科学技术大学校预研(批准号: JC11-02-08)资助的课题的资助, 特此致谢!

参考文献 (References)

- [1] N. Kondrath, M. K. Kazimierczuk. Characteristics and applications of silicon carbide power devices in power electronics. *Intel Journal of Electronics and Telecommunications*, 2010, 56(3): 231-236.
- [2] E. Borch, R. Macii, M. Bruzzi, et al. Characterisation of SiC photo-detectors for solar UV radiation monitoring. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2011, 658(1): 121-124.
- [3] E. Pace, A. D. Sio. Innovative diamond photo-detectors for UV astrophysics. *Memorie Dellac SAIt Supplementi*, 2010, 14(84): 84-89.
- [4] X. Sun, D. Li, H. Jiang, et al. Improved performance of GaN metal-semiconductor-metal ultraviolet detectors by depositing SiO₂ nanoparticles on a GaN surface. *Applied Physics Letters*, 2011, 98: Article ID 121117.
- [5] G. Kwak, M. Seol, Y. Tak, et al. Superhydrophobic ZnO nanowire surface: Chemical modification and effects of UV irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(28): 12085-12089.
- [6] S. S. Hullavarad, N. V. Hullavarad, P. C. Karulkar, et al. Ultraviolet sensors based on nanostructured ZnO spheres in network of nanowires: A novel approach. *Nanoscale Research Letters*, 2007, 2(3): 161-167.
- [7] C. Bin, Y. Yin-Tang, C. Chang-Chun, et al. Quantitatively exploring the effect of a triangular electrode on performance enhancement in a 4H-SiC Metal-Semiconductor-Metal Ultraviolet Photodetector. *Chinese Physics Letter*, 2011, 28(6): Article ID 068501.
- [8] Y. Xie, H. Huang, W. Yang, et al. Low dark current metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors based on sol-gel-derived TiO₂ films. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(2): Article ID 023114.
- [9] H. Xue, X. Kong, Z. Liu, et al. TiO₂ based metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(20): Article ID 201118.
- [10] I. Ciancaglioni, M. Marinelli, E. Milani, et al. Secondary electron emission in extreme-UV detectors: Application to diamond based devices. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(1): Article ID 014501.
- [11] J. Chen, Q. Shi and W. Tang. Field emission performance of SiC nanowires directly grown on graphite substrate. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(3): 655-659.
- [12] X. Wang, B. Tang, F. Gao, et al. Large-scale synthesis of hydrophobic SiC/C nanocables with enhanced electrical properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(24): Article ID 245404.
- [13] G. Y. Li, X. D. Li, Z. D. Chen, et al. Large areas of centimeters-long SiC nanowires synthesized by pyrolysis of a polymer precursor by a CVD route. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(41): 17655-17660.
- [14] O. Katz, V. Garber, B. Meyler, et al. Gain mechanism in GaN Schottky ultraviolet detectors. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(10): 1417-1419.
- [15] N. Vanhove, J. John, A. Lorenz, et al. ITON Schottky contacts for GaN based UV photodetectors. *Applied Surface Science*, 2006, 253(5): 2930-2932.
- [16] Y. Liu, C. R. Gorla and S. Liang. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOVCD. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(1): 69-74.
- [17] S. V. Averine, Y. C. Chan and Y. L. Lam. Geometry optimization of interdigitated Schottky-barrier metal-semiconductor-metal photodiode structures. *Solid-State Electronics*, 2001, 45: 441-446.
- [18] E. Monroy, T. Palacios, O. Hainaut, et al. Assessment of GaN metal-semiconductor-metal photodiodes for high-energy ultraviolet photodetection. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(17): 3198-3200.