

Preparation of ZnO Nanowires by a Hydrothermal Process and the Performance of Nanowire-based UV Photodetectors

Shi-Kai Tzeng¹, Min-Hsiung Hon¹, and Ing-Chi Leu^{2,*}

¹ *Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University, Taiwan*

² *Department of Materials Science, National University of Tainan, Taiwan*

Abstract—In the present study, PVA is employed as structure-directing agent, and can control the concentration of Zn²⁺ in reaction solution. The sizes of the ZnO wires can be tuned easily by controlling the addition amount of PVA, due to the sufficient concentration of Zn²⁺ ions chelated by PVA releasing to the reaction solution in hydrothermal process. The ZnO wires were aligned onto Cr/Au electrodes by dielectrophoresis process for fabricating Schottky photodetector. The response time and responsibility were found to be 4 s and 180 mA/W measured under a UV light (λ : 365 nm) with a power density of 1.6 mW/cm².

Index Terms— ZnO, Nanowires, UV Photodetectors

*Corresponding author: Tel:+886 6 2133111x794

E-mail address: icleu@mail.nutn.edu.tw (I.C.Leu)



水熱法合成氧化鋅奈米線及應用於檢測紫外光之性能

曾世凱

國立成功大學材料科學及工程
學系

洪敏雄

國立成功大學材料科學及工程
學系

呂英治

國立臺南大學材料科學系

摘要

本研究是藉由介電泳動(dielectrophoresis)之方式將適合於電極間距長度之奈米線跨接於金電極之上，以製作成氧化鋅/金的蕭基式接觸(Schottky contact)。氧化鋅奈米線之長度可藉由在水熱法的合成過程中調整聚乙烯醇(PVA)的添加量加以控制。其原理是藉聚乙烯醇做為鋅離子之貯存裝置，並且在反應的過程中緩慢的釋放出鋅離子，藉以調控 $Zn(OH)_4^{2-}$ 在溶液中的過飽和程度，而獲得不同尺寸之氧化鋅一維結構。將組裝完成之光檢測器元件，利用波長為365 nm 光強度為 1.6 mW/cm^2 之紫外光進行測試，反應時間(response time)約為4秒，靈敏度(responsibility)約 180 mA/W 。

關鍵詞：氧化鋅、奈米線組裝、紫外光感測器

壹、前言

近年來氧化鋅被廣泛的應用在光電元件[1,2]，因為其具有高的激子束縛能 (exciton binding energy $\sim 60 \text{ meV}$)及寬直接能隙 (3.37 eV)。合成氧化鋅的方式大至可分類為乾式的氣相沉積與濕式的水熱法，並且藉由改變製程條件可生長出許出複雜的奈米結構，其中包含了一維的單晶奈米線[3,4]。由於晶界屬於二維的晶體缺陷，電子的傳輸過程中容易被陷在此類的缺陷中[5]，因此單晶奈米線的合成方式在最近廣被研究，而組裝單晶奈米線的方式陸續的被開發出來，例如：流體引導(flow-directing)[6]與微接觸壓印(micro-contact printing)[7]等。在本研究中將利用介電泳動的方式將奈米線直接引導在金屬電極間並製作成元件，製作流程相較於其它引導排列奈米線的方式需要在排列完成後才製作電極減少許多步驟。此外，本研究將對製作完成的光感測元件進行光響應實驗，瞭解其性能。

貳、實驗流程

一、氧化鋅奈米線的合成

在本研究中所使用之氧化鋅奈米線是藉由水熱法合成，其中所使用之藥品分別為醋酸鋅($Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, J.T. Baker)、四甲基胺(Me_4NOH , tetramethylammonium Hydroxide, 2.5M in water, Alfa Aesar), 聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA, 99% hydrolyzed, Mw = 85,000, Sigma Aldrich)及甲醇 (methyl alcohol, 99%, J.T. Baker)。氧化鋅奈米線之合成步驟如下所示：首先，將0~1.15 wt%之聚乙烯醇加入5毫升之醋酸鋅溶液(0.08M 溶於甲醇)並攪拌30分鐘，此步驟之用意在於使聚乙烯醇之顆粒表面吸附鋅離子，並在之後的水熱過程中緩慢的釋放出鋅離子以達到控制氧化鋅奈米線尺寸之功能。接著再將10毫升之2.5M四甲基胺水溶液加入醋酸鋅與聚乙烯醇的水溶液，並攪拌30分鐘。將上述配製好的溶液放置於壓力釜中，並在 150°C 下持溫24小時進行水熱成長。反應完成後將溶液離心並使用酒精清洗後，並藉由改變PVA的添加量即可獲得長度適合電極間距的氧化鋅奈米線。合成結束後利用掃描式電子顯微鏡(HITACHI S-3000N)分析表面形態，並使用XRD分析其結晶結構。

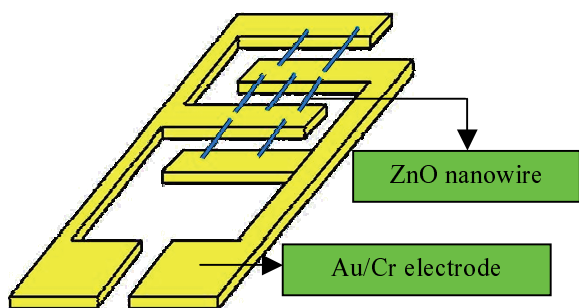
二、氧化鋅奈米線之組裝

在本研究中使用介電泳的方式將原本懸浮於溶液中之奈米線順向排列於電極之間，以製作成蕭基式二極體(Schottky diode)。首先利用黃光微影製程與電子束蒸鍍製作出線距 $50\mu\text{m}$ 的指叉電極，電極所採用的金屬為金/鉻(100/50 nm)。接著在製作完成的電極圖案上滴上1.0 wt%的氧化鋅奈米線懸浮液，同時外加一交流電，其電場強度與頻率分別為 $5 \times 10^3 \text{ V/m}$ 及50 kHz。完成以上步驟後，利用純水將試片表面多餘的奈米線沖洗乾淨，並將試片表面使用氮氣吹淨。完成後的試片示意圖如圖一所示。



三、氧化鋅奈米線蕭基式接觸紫外光檢測器性質測量

將組裝完成的氧化鋅紫外光檢測器分別進行電壓-電流曲線，光響應速度之量測，所選用之紫外光波長為 365 nm、出光功率為 1.6 mW/cm²。電性量測機台為安捷倫 (Agilent) 4156C。



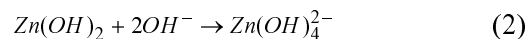
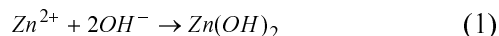
圖一 氧化鋅/金蕭基式紫外光檢測器示意圖

參、結果與討論

圖二為 PVA 添加量為 0.92 wt%時，利用水熱法的製程所獲得之白色析出物之 XRD 分析結果。對照 JCPDS card 36-1451，可知在本研究中所製備的白色粉末為纖鋅礦(wurtzite)結構之氧化鋅。一般而言，氧化鋅在大氣下，依不同的製程條件可生成不同的結晶結構。而纖鋅礦結構為最穩定的相，其次如閃鋅礦結構(zinc-blend structure)與岩鹽礦結構(rock-salt structure)，而其分別可在立方晶的基板上與高壓條件下生成[8]。圖二中之插圖為 PVA 添加量為 0.92 wt%時，初合成之氧化鋅粉末之掃描式電子顯微鏡所拍攝的照片，由圖中可發現，所合成的氧化鋅奈米線的平均長度約為 38.2 μm。

圖三為不同 PVA 添加量時氧化鋅的尺寸關係圖，由圖中可看出隨 PVA 添加量的增加，氧化鋅的長度與直徑皆上升，由於聚乙烯醇中具有氫氧基的官能基，並藉由螯合作用可將甲醇溶液中的鋅離子螯合[9,10]。為瞭解 PVA 對鋅離子的螯合能力，在本研究中利用滴定法測量溶液在未經水熱法反應前 PVA 添加對溶液中鋅離子濃度的關係，並表示於圖四中。圖中[Zn²⁺]代表未與 PVA 發生螯合作用的鋅離子濃度，相當於有能力與四甲基胺反應之鋅離子濃度。由圖中發現，隨 PVA 添加量增加，在甲醇溶液中未被螯合之鋅離子濃度隨 PVA 添加

量增加而減少。因此氧化鋅奈米線長度隨 PVA 添加量增加而上升的原因大致可推斷如下。氧化鋅合成反應可由式(1)-(3)表示[11-13]：



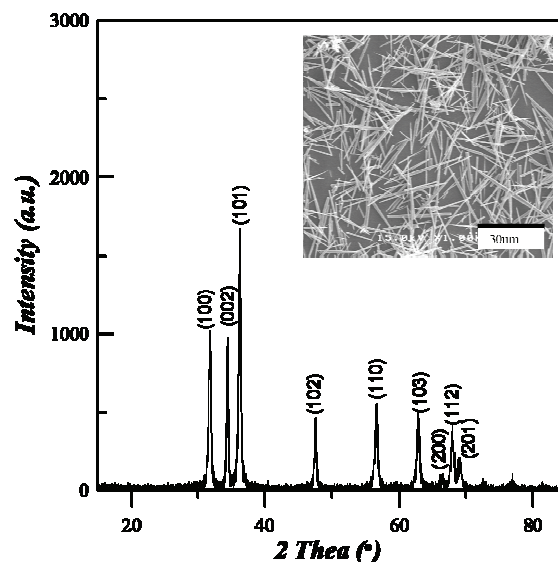
當四甲基胺加入含 PVA 之醋酸鋅甲醇溶液中，會先生成不可溶的 Zn(OH)₂，並使溶液發生白色混濁的現象，如式(1)所示，若再持續添加過量的 OH⁻ 進入系統中，溶液中會產生離子態的 Zn(OH)₄²⁻，此時的溶液再次轉變成澄清透明狀。一般而言，氧化鋅在 c 軸方向的成長速率會大於 a 軸方向，此外，在較高的 Zn(OH)₄²⁻ 的過飽和度下，反應形成氧化鋅的速率會增加(如式(3))。然而，PVA 具有螯合鋅離子的功能，並且在溫度高於 250°C 後會發生交聯反應，因此失去螯合的能力。所以在本研究中的 PVA 相當於貯存鋅離子的裝置，並且可在水熱的反應過程中緩慢的釋放鋅離子，因此可在反應過程中控制 Zn(OH)₄²⁻ 的過飽和度，進而達到控制氧化鋅奈米線長度的功能。此外，由圖四中可看出當 PVA 的添加大於 0.92 wt%時，PVA 對螯合 0.08 M 醋酸鋅甲醇溶液中的鋅離子逐漸達飽和，對照圖三中氧化鋅奈米線長度在 PVA 添加量大於 0.92 wt%之後也趨於平緩。

圖五為氧化鋅奈米線經介電泳動排列在金電極上之 SEM 影像，由圖中可明顯的看出，氧化鋅能在電極之間順向排列。由於氧化鋅在 c 軸的兩端具有極性，因此在外加電場的作用下，奈米線能朝電場方向排列[14]，並且在氧化鋅與電極接觸後，即靠凡德瓦爾力吸附在電極表面，進而形成金半接觸。在本研究中所使用的電極材料為金，具有高的功函數 (~5.1 eV)，所以很容易與氧化鋅形成蕭基式金半接觸界面。故藉由金屬電極的改變可簡單的改變金半接觸面間的能障高度，此外，若選用功函數較低的金屬，如鈦(~4.33 eV)或鋁(~4.28 eV)則容易形成歐姆接觸。在本研究中使用波長為 365 nm 之紫外燈做為光源，圖六為氧化鋅紫外光檢測器在固

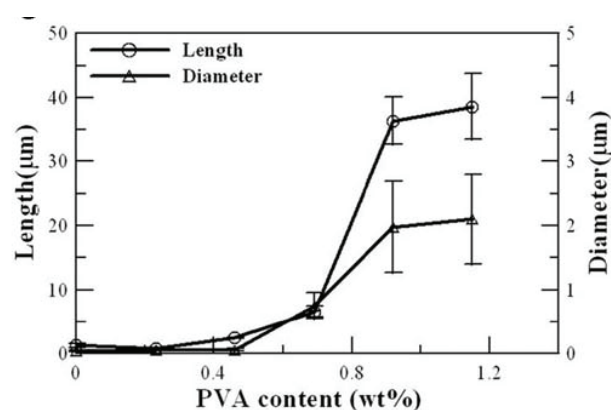


定紫外燈出光功率 1.6 mW/cm^2 的照射下所測得之響應時間關係，其中外加偏壓為 -1.0 V 。一般而言，響應時間的定義是待測試片在照光後，光電流由 10% 增加至 90% 所需耗費的時間[1]。以圖六為例，光響應時間約為 4 秒。氧化鋅之所以適合作為紫外光的檢測器可歸功於氧化鋅表面可化學性吸附空氣中的氧氣，氧化鋅為 n 型半導體的原因是在其禁帶中存有電中性的氧空缺 ($\text{V}_{\text{O}}^{\times}$)，其能階約低於導帶 0.05 eV 屬於淺層施體 (shallow donor) 因此極容易受熱擾動而使電子躍遷至導帶。在奈米尺度下由於有大的體表面積，所以 $\text{V}_{\text{O}}^{\times}$ 容易在表面發現，並作為吸附大氣中氧氣的位置，根據前人實驗結果[15]，此反應在 300 K 時及可發現。氧氣一旦被氧化鋅所吸附會轉變成 O_2^- ，此時氧化鋅與空氣接觸的表面會形成高電阻的空乏層，同時，在表面處發生能帶翹曲的現象 (類似於蕭基式金半接觸時，在金半界面會產生一空乏區)，造成電洞會會傾向於向表面移動，電子趨向於於奈米線的中心。當能量大於氧化鋅能隙的外來光源照射在試片表面時，電子會躍遷至導帶而形成電子電洞對，此時靠近表面的電洞會因為表面吸附 O_2^- 之原因而被中和，同時 O_2^- 會再次被還原成 O_2 回到空氣中。[2]類似的現象常發生於氧化物半導體中。[16]因此在氧化鋅內部會有多餘的電子傳送至外部線路，而形成所謂的內部增益 (internal gain) 光電流的機制。藉由式(4)[1,2]可獲得該元件之靈敏度 (responsivity)，其中 λ 為入射光波長、 η 為量子效率 (quantum efficiency)、 h 為普朗克常數 (Planck constant)、 c 為光速及 q 為電子之電荷量， g 為內部增益。靈敏度的計算可利用已知光功率之光源照射在已知面積之試片表面，經計算後可知在每瓦的光源產生多少光電流，此計算方式同時將量子效率與光電增益考慮在內。在外加偏壓 -1.0 時，靈敏度約為 180 mA/W 。

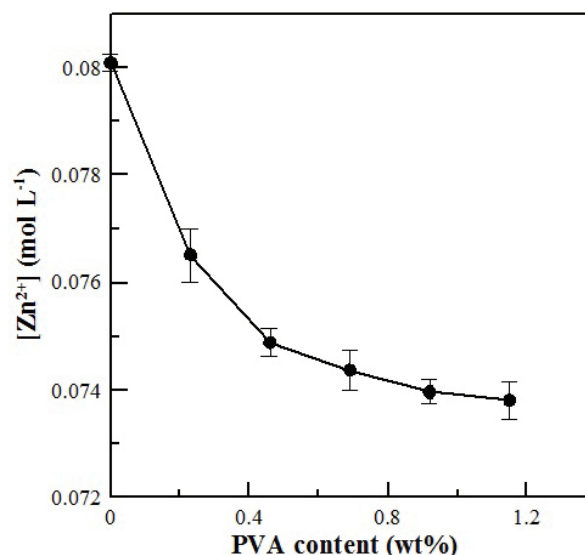
$$R_i = \frac{\lambda \eta}{hc} qg \quad (4)$$



圖二 初合成氧化鋅奈米線之 XRD 分析結果，其中插圖為奈米線經掃瞄式電子顯微鏡之觀察結果。

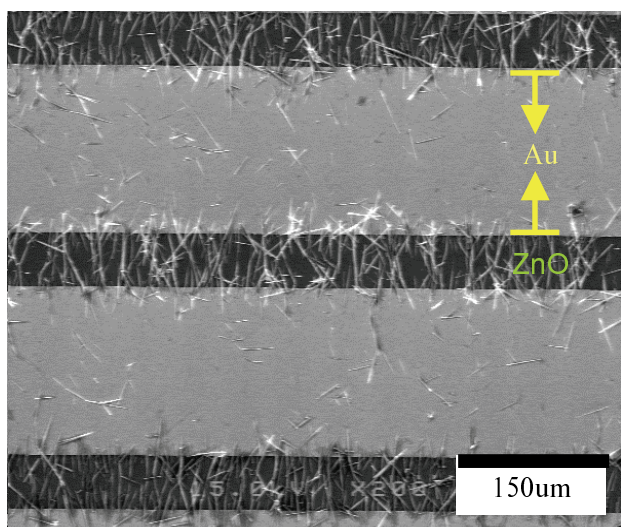


圖三 在相同的水熱法參數下，改變不同 PVA 添加量時所獲得之氧化鋅奈米線之長度與直徑關係圖。

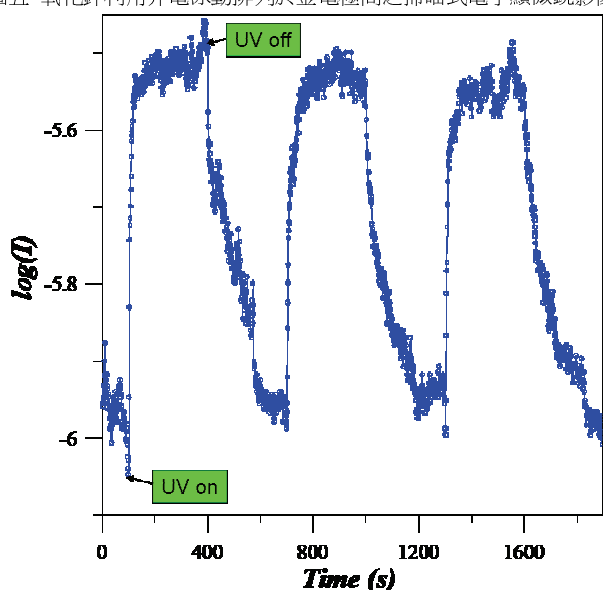


圖四 PVA 添加量對醋酸鋅之甲醇溶液中鋅離子濃度之影響





圖五 氧化鋅利用介電泳動排列於金電極間之掃描式電子顯微鏡影像。



圖六 氧化鋅/金之蕭基式光檢測器對紫外光(365 nm)之電流與時間關係圖，施加之外加偏壓為-1.0 V

肆、結論

在本研究中成功的使用介電泳動的製程，將水熱法合成之氧化鋅奈米線組裝成金屬半導體金屬 (MSM) 之元件結構的紫外光檢測器。其中氧化鋅奈米線之尺寸隨添加聚乙烯醇之濃度增加而上升，添加量到達 0.92 wt% 時可獲得平均長度約 38.2 μm 之奈米線。組裝完成之光檢測器之響應時間約為 4 秒，靈敏度約 180 mA/W。

伍、參考資料

- [1] E. Monroy, F. Omnès and F. Calle *Semicond. Sci. Technol.* 18, R33 (2003).
- [2] C. Soci, A. zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo, D. Wang, *Nano Lett.* 7, 1003 (2007).
- [3] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, Z.W. Yin, *J. Cryst. Growth*, 203, 186 (1999)

- [4] J. Zhang, H. Liu, Z. Wang, N. Ming, Z. Li, A.S. Boris, *Adv. Funct. Mater.* 17, 3897 (2007).
- [5] N. G. Weimann, L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.* 83, 3656 (1998).
- [6] Y. Huang, X. Duan, Q. Wei, C. M. Lieber, *Science*, 291, 530, 2001.
- [7] Z. Fan, J. C. Ho, Z. A. Jacobson, R. Yerushalmi, R. L. Alley, H. Razvi, and A. Javey, *Nano Lett.* 8, 20 (2008).
- [8] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, a. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
- [9] W. Sang, Y. Fang, J. Fan, Y. He, J. Min, Y. Qian, *J. Cryst. Growth* 299, 272 (2007).
- [10] C. Xu, A.S. Teja, *J. Supercrit. Fluid*, 85 (2008).
- [11] B. Cheng, W. Shi, J.M.R. Tanner, L. Zhang, E.T. Samulski, *Inorg. Chem.* 45, 1208 (2006).
- [12] S. Yamabi, H. Imai, *J. Mater. Chem.* 12, 3378 (2002)
- [13] B. Liu, H.C. Zeng, *Langmuir*, 20, 4196 (2004).
- [14] C. S. Lao, J. Lin, P. Gao, L. Zhang, D. Davidovic, R. Tummala, and Z. L. Wang, *Nano Lett.* 6, 263 (2006).
- [15] W. Göpel, U. Lampe, *Phys. Rev. B*, 22, 6447, 1980.
- [16] F. H. Ramirez, J. D. Prades, A. Tarancon, S. Barth, O. Casals, R. J. Diaz, E. Pellicer, J. Rodriguez, J. R. Morante, M. A. Juli, S. Mathur, A. R. Rodriguez, *Adv. Func. Mater.* 18, 2990, 2008.

誌謝

特別銘謝國科會(NSC96-263-7-006-009-ET 及 NSC 99-2221-E-024 -004)予以計畫經費補助。

BIOGRAPHIES

Min-Hsiung Hon receive MS degree and PhD in Material Science and Engineering form North Carolina State Ubiniversity at Chapel Hill in 1976 and 1978, respectively. He is currently a Distinguished Chair Professor of Materials Science and Engineering at National Cheng Kung University, Tainan. He has received numerous awards in his academic career, including the Outstanding Research Award and Distinguished Research Fellow from the National Science Council, ROC. His professional experience are related to metallurgy, physics and technology of thin film, advanced ceramic, and nanomaterials. Professor Hon's current research interests include the preparation and characterization of nanodevices, optoelectronic devices, and energy devices.

Shi-Kai Tzeng received B.S. and M.S. degree in 2004 and 2006, all from the I-Shou University. He is now studying at the Department of Material Science and Engineering, National Cheng-Kung University for Ph.D degree. His research and interests include nanomaterials and nanofabrication.

Ing-Chi Leu received B.S., M.S. and Ph.D. degree, respectively, in 1990, 1992, and 1999, all from the National Cheng Kung University. He was a faculty member in the Kun Shan University, Tainan (2003-2005), and the National United University, Miao Li (2005-2008), and now is a professor at the Department of Materials Science, National University of Tainan, Tainan. He received the Wu Ta-Yu Memorial Award in 2008 from the National Science Council. His professional experiences and research interests include nanomaterials, nanofabrication, optoelectronic devices, and materials for energy storage.

