科学通报 2016 年 第 61 卷 第 12 期: 1276 ~ 1287
专题: 微纳能源 评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

肖特基型自驱动光电探测器件及其多场耦合性能调控

张铮[①], 廖庆亮[①], 闫小琴[①], 张跃[①②*]

① 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083;
② 北京市新能源材料与技术重点实验室, 北京 100083
* 联系人, E-mail: yuezhang@ustb.edu.cn

2016-03-03 收稿, 2016-03-16 修回, 2016-03-17 接受, 2016-03-25 网络版发表
国家重大科学研究计划(2013CB932602)、国家重大科研仪器研制项目(51527802)、中国博士后科学基金(2015M580981)和中央高校基本科研业务费(FRF-TP-15-075A1, FRF-BR-15-036A)资助

摘要 小型化和多功能化是微纳传感器件及其集成系统的主要发展目标. 构建无源的自驱动传感器件是实现这一目标的有效途径. 利用异质结接触形成的内建电场分离光生电子空穴对从而形成响应电流是实现自驱动光电探测的一种直接有效的方式. 在异质结结构的自驱动光电探测器研究中, 肖特基型自驱动光电探测器因具有光谱选择性强、响应频率快等特点而备受关注. 本文重点介绍了近年来利用低维纳米材料构建的肖特基型自驱动光电探测器, 阐释了利用应变/应力、通过界面调控优化器件性能的基本原理, 展望了肖特基型自驱动光电探测器发展方向和研究目标.

关键词 自驱动系统, 光电探测器, 肖特基结, 界面调控, 低维纳米材料

摩尔定律引领了过去数十年电子信息技术的发展轨迹, 也推动了纳米材料和纳米技术的进步. 摩尔定律的核心是通过材料合成技术(bottom-up)与微纳加工工艺(top-down)等手段将具有运算、传感等单一功能的电子元件小型化、集成化, 进而得到更高工作效率的器件. 然而, 器件结构单元尺寸达到10 nm时, 这种技术路线面临了极大的挑战. 首先, 纳尺度下材料物性的奇异变化与界面效应的显著提升都对器件性能产生了巨大的影响; 其次, 由于原子间相互作用以及晶格错配在界面处产生的悬键均使器件的能耗损失占比明显提升, 稳定性下降.

超越摩尔定律(more than Moore, MTM)得到了学术界的广泛认可, 被认为是未来微纳电子器件的发展方向. 所谓MTM就是由系统中非数字化功能的多种半导体器件的小型化实现系统功能的多样化[1]. 这些具有非数字化功能的器件单元包括电源、传感、传输等单元. 随着植入式生物芯片、可穿戴电子设备、纳米机器人、微机电系统等研究的深入, 在微纳信息传感系统中探索稳定的新型微纳能源供给方式成为当今研究的前沿热点问题. 因此, 利用纳米材料独特的界面和结构特性构筑的无需外加电源的自驱动传感系统(self-powered system)应运而生. 所谓自驱动传感系统就是通过收集微纳器件工作环境中的光能、机械能、化学能等, 将其转换为驱动器件工作的电能, 进而发展一种可以独立地、可持续地、无线运行的系统. 自驱动纳米器件由于尺寸效应和独立、持续自供能等特性, 将在纳米技术基础和应用研究方面发挥重要作用. 现有自驱动传感系统主要分为2类. 一类是由能量收集转换、能量存储和信息传感3个独立的微纳器件构成, 利用纳米发电机或太阳能电池将机械能和光能转换为电能存储在存储器件中, 为传感系统供能[2]. 另一类是通过结构和界面设计使得同一

引用格式: 张铮, 廖庆亮, 闫小琴, 等. 肖特基型自驱动光电探测器件及其多场耦合性能调控. 科学通报, 2016, 61: 1276–1287
Zhang Z, Liao Q L, Yan X Q, et al. Schottky junction based self-powered photodetectors and their performance modulation by multifield coupling effect (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 1276–1287, doi: 10.1360/N972016-00288

© 2016《中国科学》杂志社

个微纳器件同时具备能量转换和信息传感的功能，直接利用传感器将被探测源的能量(机械振动或光辐照)转换为输出信号，此类为直接自驱动系统[3,4].

在直接自驱动系统中，以光伏效应(photovoltaic)为理论基础的自驱动光电探测器件得到广泛的关注. 光电探测器的基本工作一般包括3个过程：入射光产生载流子，形成载流子的输运，形成端电流提供输出信号[5]. 自驱动光电探测器利用半导体异质结空间电荷区产生的内建电场分离光生电子空穴对产生光电流，达到无外加工作电压下实现光探测的目的. 与光电导型光电探测器相比，这种自驱动光电探测器具有响应速度更快、灵敏度更高、零能耗的优势. 这里所说的半导体异质结类型包括金属半导体形成的肖特基结型[6]、半导体与半导体形成的p-n结型[7]以及半导体与溶液形成异质结的光电化学型[8]. 低维半导体材料具有优异的载流子传输性能和光吸收系数，在无偏压下有利于光生载流子在内建电场的作用下迅速分离. 因此，以一维氧化钛[9]、氧化锌[10]、硫化镉[11]，二维石墨烯[12]、二硫化钼[13]等材料为代表的自驱动光电探测器得到了广泛的关注. 肖特基型自驱动光电探测器是重要的研究方向，其优势在于：(1) 肖特基结构耗尽区出现在半导体中，降低了表面附近的激子复合效率，提高了激子寿命，有利于得到大的响应电流和优良的光谱效应；(2) 在肖特基结中暗电流由多数载流子的热发射造成，降低了少数载流子的电荷存储效应，有利于实现高频探测；(3) 肖特基表面附近存在较强的内建电场，因此具有优异的抗辐射性能[14]. 一维纤锌矿结构ZnO具有非中心对称的晶体结构，可以在应变作用下产生压电极化电场，调控器件的接触势垒和耗尽层宽度，实现器件性能的优化[15].

1 肖特基型自驱动光电探测器

1.1 肖特基型自驱动光电探测器的工作原理

在肖特基型光电探测器中，当入射光照射到金属半导体接触形成的肖特基结界面时，可以通过2种机制产生光响应电流，如图1所示. 机制1：当入射光的光子能量趋于肖特基势垒和半导体带隙之间($q\varphi_B<h\nu<E_g$)时，光子激发金属中的电子具有较高的能量产生金属激子，当能量高于肖特基势垒高度时，金属激子越过势垒流向半导体一侧，形成光电流. 机制2：当入射光能量大于半导体材料的带隙($h\nu>E_g$)时，光子激发半导体中产生电子-空穴对，光生电子空穴对在空间电荷区电场的作用下，电子向半导体内部漂移，空穴向电极界面处漂移，形成光电流. 与传统光电探测器类似，量子效率(η)是反映自驱动型光电探测器性能的重要指标. 光电流(I_{ph})与量子效率和入射光的平均功率P_{opt}可以表示为

$$I_{ph} \equiv \left(\eta \frac{P_{opt}}{h\nu} \right). \tag{1}$$

机制1中的金属激子形成光电流的量子效率可以表示为

$$\eta = C_F \frac{\left(h\nu - q\varphi_B \right)}{h\nu}, \tag{2}$$

式中，C_F为Fowler发射系数，φ_B为肖特基势垒高度. 可以看出，当$q\varphi_B<h\nu<E_g$时，量子效率与肖特基势垒高度密切相关，随势垒高度的增加而增加. 采用前端照射(图1(a))可以获得较高的金属激子光电流，但是为了避免金属的反射和吸收损耗，需要将金属电极做到极薄(<10 nm)，从而提升电路中的串联电阻和器件的噪声信号[14].

机制2为半导体的带间激发，其量子效率可以表示为

$$\eta = \left(1-R\right)\left[1-\frac{\exp(\alpha W_D)}{1+\alpha L_n}\right], \tag{3}$$

式中，R为反射率，W_D为耗尽层宽度，α为材料的光吸收率，L_n为电子扩散长度. 在固定的工艺条件下制备的半导体材料的反射率、吸收率、电子扩散系数均可视为常数，此时量子效率随耗尽层宽度的增加而增加. 当入射光从半导体材料一侧照射，且半导体材料的厚度与有效吸收长度($1/\alpha$)相当时，大部分大于带隙的能量均会被材料吸收并发生带间激发，形成带间激发光电流. 而一部分能量小于半导体带隙大于势垒高度的光子，通常不易被半导体吸收而到达金属半导体界面处，同样会产生金属激子形成的光电流. 在器件构筑时，为了避免金属激子形成的光电流干扰，可以在金属与半导体中间插入绝缘层，以减小金属激子越过势垒的几率，确保带间激发为唯一激发方式.

自驱动光电探测器的响应速度与耗尽区内载流子的漂移时间、载流子的扩散系数、耗尽区电容密切相关. 肖特基器件是典型的多数载流子器件，不存在

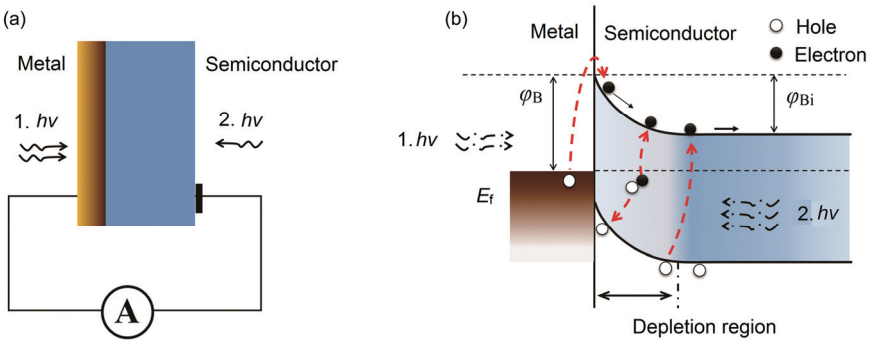


图 1 (网络版彩色)单色光照射金属半导体肖特基二极管的光电响应机制. (a) 器件结构示意图; (b) 形成光电流的能带结构示意图

Figure 1 (Color online) The photo response mechanism of semiconductor diode under the illumination of monochromatic light. (a) The device structure. (b) The band structure diagrame of a schottky junction and the photocurrent generation process

少数载流子扩散电流的电荷存储效应, 因而具有更高的理论响应速度.

1.2 一维纳米材料肖特基型自驱动光电探测器

Yang等人[6]率先利用Au纳米线和锑掺杂ZnO (Sb-ZnO)纳米带构建的肖特基结实现了无偏压紫外光探测(图2). 该器件采用单根Sb-ZnO纳米带与Au纳米线十字交叉的搭接方式构建肖特基结, 采用波长为325 nm, 光强为5 mW/cm^{2}的He-Cd激光光源照射肖特基结, 测得光暗电流比达到2200%, 响应时间为100 ms. 进一步对比在0 V偏压下, 紫外光照射在肖特基结区和ZnO纳米带表面时的光响应电流, 发现当紫外光照射在纳米带表面时, 光生电子空穴对迅速在ZnO内部复合, 无法形成光电流; 而当紫外光照射在肖特基结区时, 光生电子空穴对被内建电场分离, 形成了稳定的响应电流, 从而进一步验证了肖特基型自驱动光电探测器的工作原理.

单根纳米线交叠形成的点接触肖特结有效接触面积很小, 导致响应电流强度很弱. 为了提高器件的性能, Bai等人[16~18]构建了基于ZnO纳米线阵列的肖特基型自驱动紫外探测器, 并研究了温度对器件性能的影响. 该阵列型器件由Al-Pt叉指电极与ZnO纳米线阵列构成, 电极长100 m, 宽10 m, 电极间距3 m, 采用水热法在叉指电极的空隙处选区生长ZnO纳米线阵列, 器件结构如图3(a), (b)所示. 该器件有效光照面积达到43000 m^2, 当入射光为23 mW/cm^{2}的355 nm激光时, 器件在0 V时的开关比达到10^4. 器件的响应时间(暗电流达到光电流63%所需时间)和回复时间(光电流下降到37%所需时间)分别为81和95 ms. 通过对器件的入射光子-电子转化效率(incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE)测试, 结果发现这种肖特基型的自驱动探测器对紫外光有很好的选择性, 对可见光的响应很弱(图3(c)). 对紫外光的响应度峰值落在365 nm处, 与ZnO纳米线阵列的光致发光谱的峰值对应, 峰值为1.82 mA/W. 通过进一步研究温度对器件性能的影响规律, 结果表明器件的光电流随温度升高先上升后衰减, 在340 K处达到峰值3.1×10^4, 但温度对响应速度并没有明显的影响.

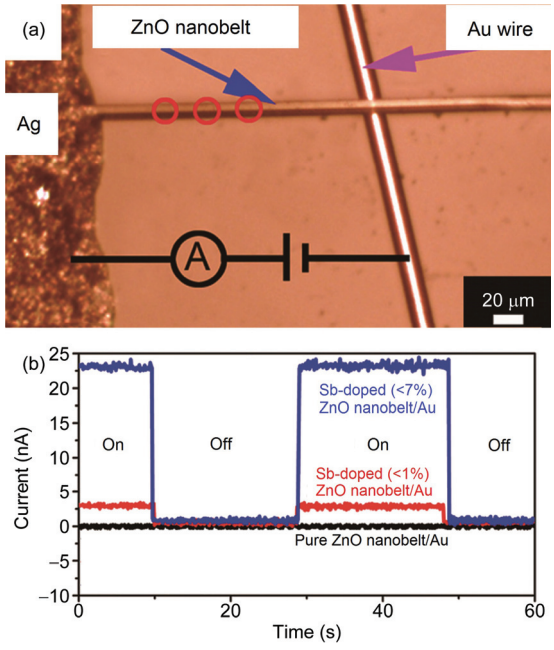


图 2 (网络版彩色)ZnO纳米带/Au纳米线肖特基型自驱动紫外光电探测器. (a) 肖特基型自驱动紫外探测器的结构与形貌示意图; (b) 零偏压下器件的紫外光响应电流时间曲线

Figure 2 (Color online) The prototype self-powered ultraviolet photodetector constructed by a ZnO nanobelt and a Au nanowire. (a) The morphology and the structure of the self-powered detector. (b) The photocurrent response of the detector at zero bias

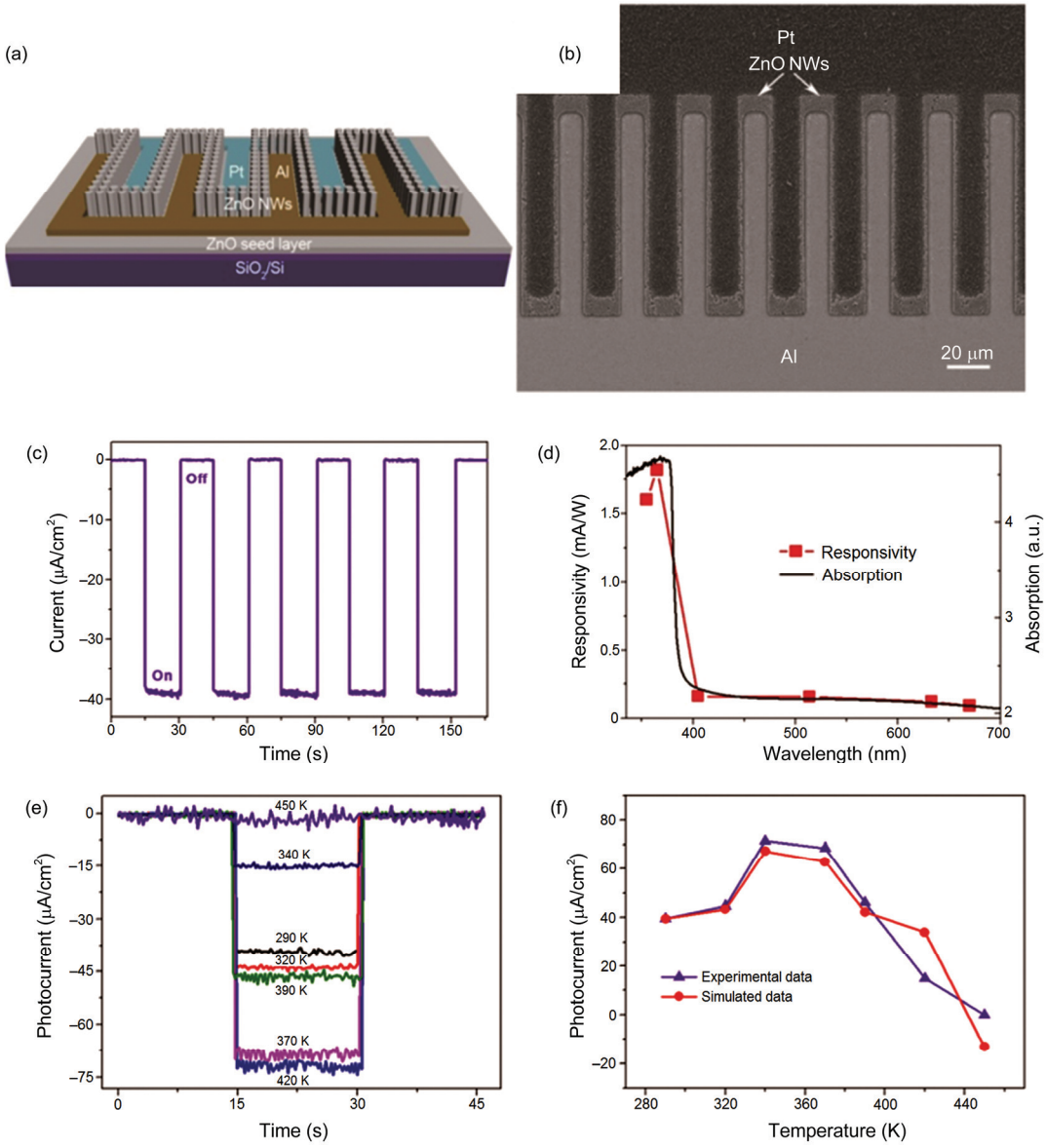


图 3 (网络版彩色)Al/ZnO纳米线阵列/Pt单肖特基自驱动紫外探测器. (a) 结构示意图; (b) 扫描电子显微镜(SEM)图片; (c) 无偏压时的*i*-*t*曲线; (d) IPCE曲线; (e) 不同温度下的无偏压*i*-*t*曲线; (f) 光电流随温度的变化曲线

Figure 3 (Color online) The self-powered ultraviolet photodetector constructed by Al/ZnO nanowire array/Pt. (a) The structure diagram of the device. (b) The SEM morphology of the device. (c) Photocurrent response at zero bias. (d) IPCE curve. (e) Photocurrent response at zero bias with different temperatures. (f) The relationship between the photocurrent and the temperature

这一现象可能是由于在340 K以下, 温度上升使肖特基界面处吸附的氧负离子增多, 肖特基势垒升高. 而随着温度继续上升, ZnO内载流子的热扩散显著增加, 空间电荷区的载流子浓度上升, 降低了内建电场强度, 响应电流显著下降. Hatch等人[7]研究发现肖特基势垒高度计算值与响应电流存在相同的变化趋势, 从而证明了肖特基型自驱动光电探测器的工作原理.

肖特基型自驱动光电探测器得到了广泛的研究, 研究者构建了多种材料体系的肖特基型自驱动光电探测器, 并通过结构优化、界面优化提高器件的响应性能. Zeng等人[19]利用Ag修饰的ZnO纳米线阵列构建了垂直结构的肖特基型自驱动光电探测器, 响应度达到了0.37 A/W; Wu等人[20]构建了CdS纳米带/Au肖特基型自驱动光电探测器, 无偏压下器件的响应时间和回复时间分别达到了95和290 μs; Juan等人[21]通过电路设计和微纳加工技术在同一个器件中构建

了WO_3/Au和Ga_2O_3/Au双肖特基自驱动多波段光电探测器，实现了370和250 nm的双波段紫外探测；Qi等人[22]通过在单根ZnO纳米线上集成多个肖特集结，实现了自驱动光电探测器性能优化，当紫外光强度达到0.58 mW/cm^{2}时，响应电流为71 nA，光暗电流比达到3.17×10^3.

1.3 二维纳米材料肖特基型自驱动光电探测器

近年来，二维材料由于其优异的力学、电学和光学性能，成为构建先进柔性电子器件的研究热点，如石墨烯(graphene)[23]和二硫化钼(MoS_2)[24]等. 利用二维纳米材料快速载流子传输特性构建肖特基型自驱动光电探测器也引起了研究者的广泛关注[25~27]. Li等人[13]构建了MoS_2/石墨烯复合结构自驱动光电传感器，如图4所示. 该器件结构中寡层的MoS_2作为光吸收层，高迁移率的石墨烯作为高速载流子传输通道，Ti和Pt在石墨烯两端构建非对称电极以便在器件沟道中形成强的内建电场. 在光照下，非对称电极接触界面产生光伏电压，有效分离由MoS_2注入到石墨烯的大量光生载流子，最终产生响应电流. 在无偏压下，该器件具有高响应度、快速响应和高开关比的优点，其响应度达到3.0 A/W，开关比达到1428，响应时间达到0.13 ms[13]. 此外，Gao等人[28]构建了CdSe/石墨烯结构的肖特基型自驱动光电探测器. Zhan等人[12]构建了ZnO/还原氧化石墨烯(rGO)复合结构自驱动光电探测器.

一般来说，在肖特基型自驱动光电探测器中，虽然响应电流的绝对值很小，但是光暗电流开关比却非常大，从而带来优异的探测性能. 在这里，光暗电流开关比=(光电流−暗电流)/暗电流. 因此，不仅可以通过结构优化、能带设计等手段增加光吸收、提高响应电流，而且还可以设计接触界面降低暗电流，从而大大提升器件的光暗电流开关比. Li等人[29]构建了石墨烯/n-Si异质结光电探测器，利用原位热氧化法在石墨烯与n-Si之间插入氧化层，有效降低了暗电流，如图5所示. 他们对比研究了界面氧化层厚度对器件暗电流的影响，结果表明当界面氧化层厚度为2 nm时，器件零偏压下的暗电流从9.35 nA降低到0.1 nA；0 V下该器件的光响应度达到最高值0.73 A/W，响应时间为0.32 ms，探测峰值波长为890 nm；当入射光

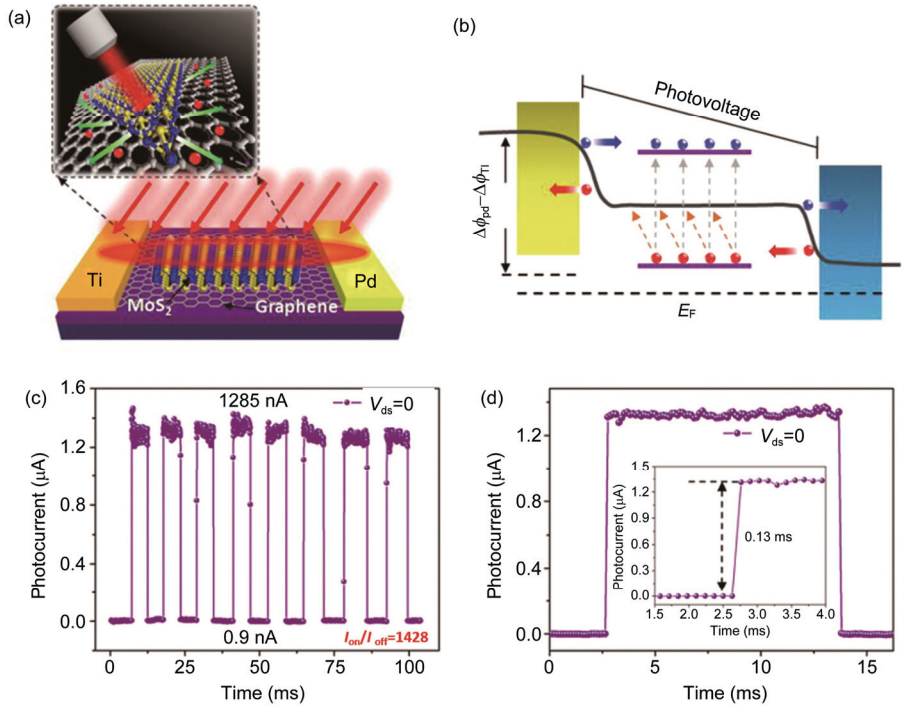


图 4 (网络版彩色)MoS_2/石墨烯复合结构自驱动光电传感器. (a) 结构示意图; (b) 器件工作原理能带示意图; (c) 0 V偏压下器件的*i*-*t*曲线; (d) 单个响应周期器件的*i*-*t*曲线

Figure 4 (Color online) Self-powered photodetector based on hybrid structure of MoS_2 and graphene. (a) Schematic diagram of the device. (b) Band structure and working mechanism diagram. (c) Photocurrent response at zero bias. (d) Response and recover time in one cycle

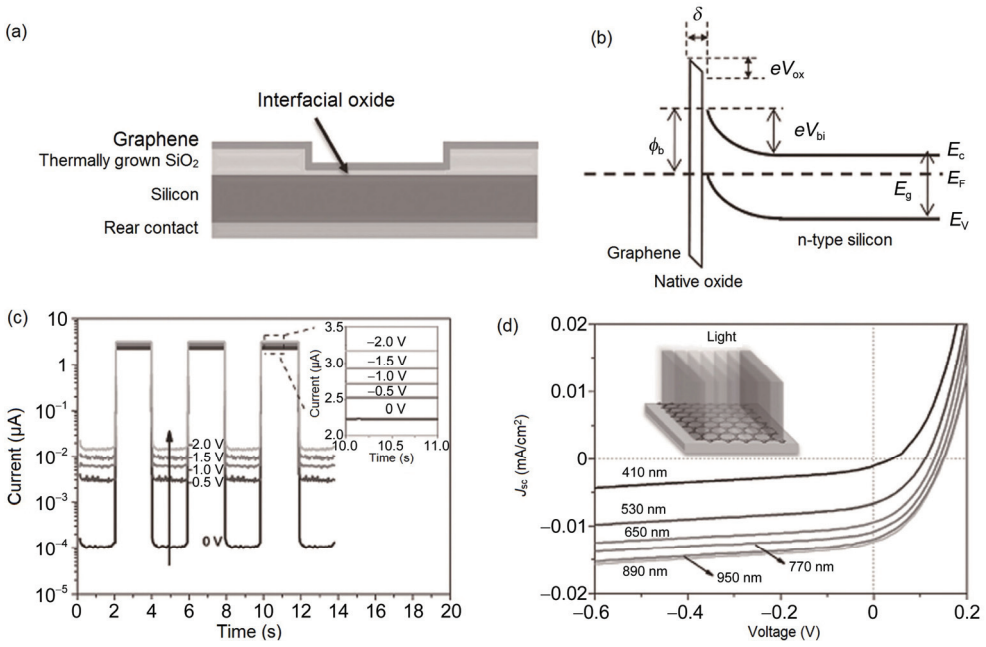


图 5 石墨烯/n-Si异质结光电探测器. (a) 结构示意图; (b) 器件能带结构图; (c) 不同偏压下器件的*i*-*t*曲线; (d) 不同波长下器件的*I*-*V*曲线

Figure 5 Self-powered photodetector constructed with graphene and n-Si. (a) Structure schematic. (b) Band structure diagram. (c) Photocurrent response at zero bias. (d) *I*-*V* curve under different wavelength of light

强度为100 mW/cm^{2}时, 光暗电流开关比达到10^7, 器件的各项性能指标与现有商业器件性能接近.

2 肖特基型自驱动光电探测器的力电光耦合效应

2.1 自驱动光电探测器界面调控基本理论

单晶ZnO纳米材料具有六方纤锌矿晶体结构, 晶胞中存在非中心对称的四面体结构. 当沿着±<0001>方向对ZnO施加应力时, ZnO产生沿±*c*轴方向的压电极化电场, 并导致材料内部的自由载流子重新分布, 达到新的平衡. 对于利用ZnO的半导体性能构建的肖特基型器件而言, 这类极化电场表现为一种不能流动的离子电荷的形式分布在表面或界面处, 极化电荷只能被部分屏蔽, 不能完全被中和, 因此可以改变界面处载流子浓度, 从而使肖特基势垒高度和宽度发生变化, 并最终实现对器件基本电学性能的调控. 正的极化电荷可以降低接触势垒, 并有可能将肖特基接触转变为近似的欧姆接触; 而负的极化电荷会升高势垒, 并有可能将欧姆接触转变为肖特基接触, 或是肖特基接触变为绝缘, 如图6所示[30~35]. ZnO纳米材料同时具备压电效应和独特的半导体特性耦合效应, 称之为压电电子效应[36,37]. 在ZnO基肖特基型自驱动紫外光电探测器件中, 正是利用了界面处的肖特基接触产生的内建场分离光生电子空穴对, 实现了光电探测. 因此, 可以通过在界面处引入压电极化电场, 调控肖特基结的界面能带结构(如载流子浓度和势垒高度等), 增强内建电场强度, 实现器件性能的优化[38~40]. 2014年, 美国佐治亚理工大学王中林[41]、加州大学伯克利分校张翔[42]、北京科技大学张跃[24]等研究组相继发现了奇数层MoS_2同样具有压电效应. 但是目前有关利用MoS_2二维材料构建的自驱动光电探测器的应变调控研究尚有待系统和完善, 本文将详细介绍ZnO纳米材料构建的自驱动光电探测器的应变调控研究.

2.2 应变对单根ZnO纳米线自驱动光电探测器性能的优化

Lu等人[43]在柔性衬底上构建了单根ZnO纳米线与金接触的肖特基型自驱动紫外光电探测器, 如图7(a), (b)所示. 该器件在反向偏压–0.25 V时, 肖特基结的反向漏电流仅为0.465 nA; 在±0.25 V下, 肖特基整流比为883; 在0 V偏压下, 器件在波长为325 nm的紫外光照射下, 光暗电流开关比达到~10^3, 响应时

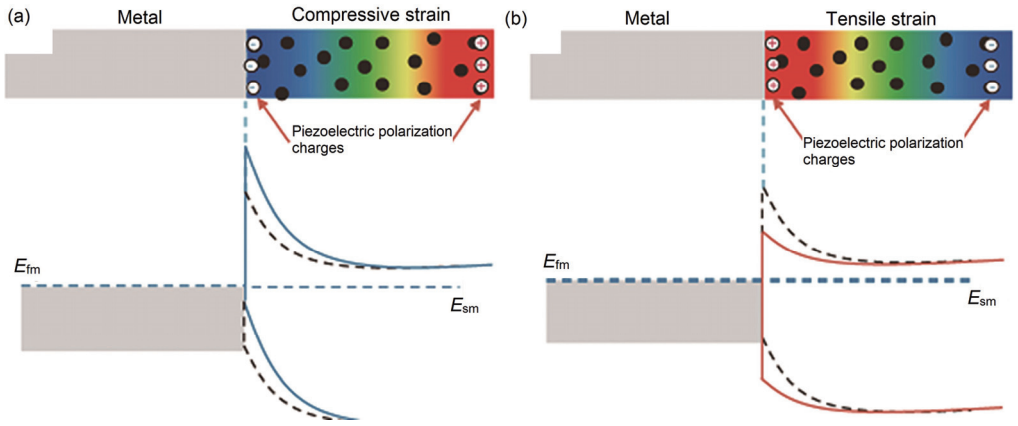


图 6 (网络版彩色)压电极化电场对金属半导体肖特基结势垒的调控. (a) 负压电极化电场; (b) 正压电极化电场

Figure 6 (Color online) The Schottky barrier height modulations under piezoelectric effect. (a) Negative piezopotential. (b) Positive piezopotential

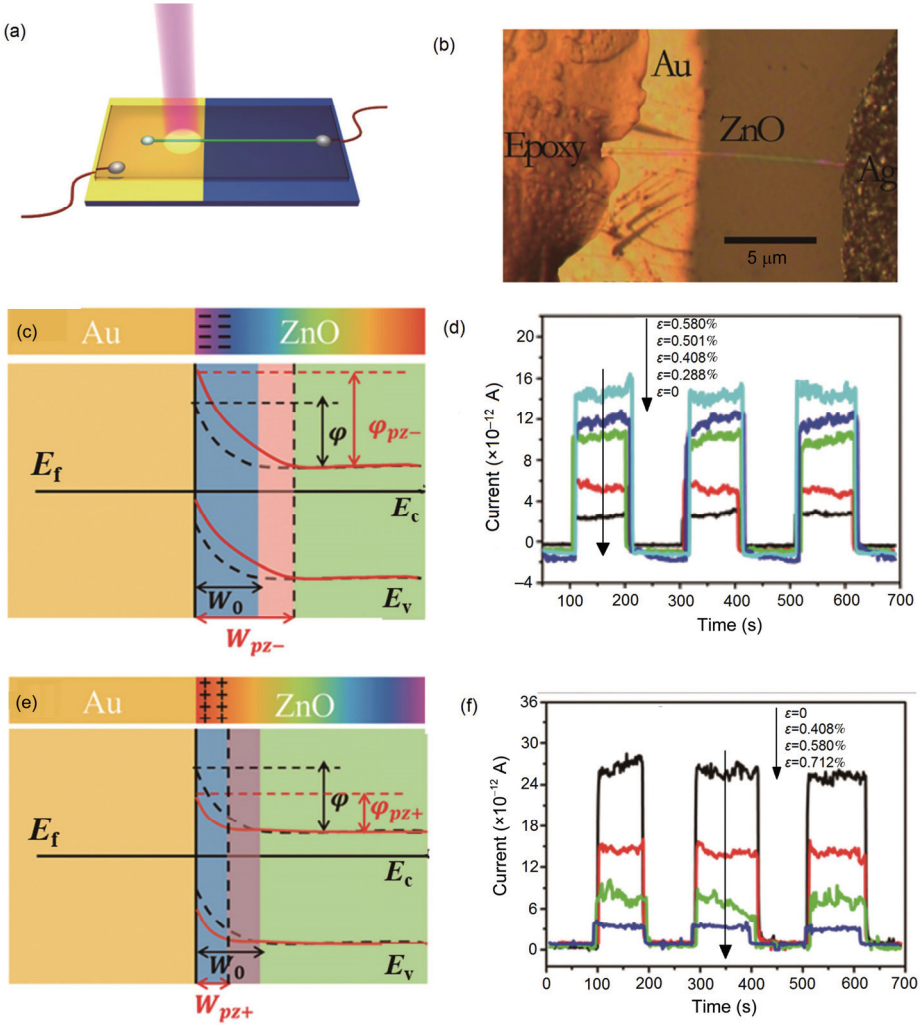


图 7 (网络版彩色)单根ZnO纳米线自驱动光电探测器及其应变优化. (a) 器件结构示意图; (b) 器件形貌表征. (0001)面接触肖特基结在拉伸应变下的势垒变化(c)和电流响应曲线(d); (000 $\bar{1}$)面接触肖特基结在拉伸应变下的势垒变化(e)和电流响应曲线(f)

Figure 7 (Color online) Photo response and strain modulation of a single ZnO nanowires based self-powered. (a) Structure schematic. (b) Morphology of the devices. Band structure diagram of Schottky barrier change (c) and photocurrent (d) under strain with polar surface of (0001). Band structure diagram of Schottky barrier change (e) and photocurrent (f) under strain with polar surface of (000 $\bar{1}$)

间约为0.1 s. 为了研究压电极化电场对器件性能的影响, 分别利用ZnO纳米线的(0001)面和$(000\bar{1})$面与金电极接触, 构建了2种自驱动光电探测器. 研究表明, 当金电极与(0001)面ZnO纳米线接触形成肖特基结时, 随着拉伸应变的增加光响应电流显著增加, 且当拉伸应变保持不变时光响应电流保持稳定. 在拉伸应变为0.58%时, 光电流增加了近530%. 但是拉伸应变对光电响应时间无明显作用(图7(c), (d)). 当金电极与ZnO纳米线$(000\bar{1})$面接触时, 实验现象却完全相反. 随着拉伸应变的增加光响应电流逐渐降低, 当拉伸应变保持不变时, 光响应电流保持稳定. 拉伸应变为0.712%时, 光电流降低了近90%(图7(e), (f)).

热电子发射理论计算分析结果发现, (0001)面主导的器件受拉伸应变时, 在肖特基结的界面处产生负极化电荷, 抬升了势垒高度, 增强了内建电场强度, 加快了光生电子空穴对的分离, 使器件性能显著提升; $(000\bar{1})$面主导的器件受到拉伸应变时, 肖特基界面产生正极化电荷, 降低了势垒高度, 减弱了内建电场强度, 使光生电子空穴对更难分离, 因而器件性能下降.

2.3 应变对ZnO纳米线阵列型自驱动光电探测器性能的优化

Zhang等人[44]利用ZnO纳米线阵列/Al_2O_3超薄绝缘层/Pt电极构建了阵列型的金属/绝缘体/半导体(metal-insulator-semiconductor, MIS)结构自驱动光电探测器(图8). 在金属电极与半导体接触界面引入5 nm厚的绝缘层可以阻止纳米线表面吸附, 以及光照下Pt表面热电子跃迁对压电极化电场界面调控作用的影响. MIS结构显示出优异的整流特性, ±1 V下器件的整流比达到794, 有效肖特基势垒高度约为0.739 eV. 外加电压时, MIS结对不同强度的入射光具有清晰、稳定的电流响应, 响应电流随入射光强度减小而减小, 光响应度为(0.644±0.028) μA/W.

器件的电流电压曲线表明, 压缩应变下, 阵列顶端形成负极化电场, 提升了肖特基势垒高度. 计算分析可得, 肖特基势垒高度随压应变的增加而增加, 导致了电流电压曲线随压应变增加而下移, 且肖特基势垒高度的变化与外加电压无明显关系, 是由压电极化电场引起的本征变化. 在无外加电压, 入射光强度固定为100 mW/cm^2, 光响应电流随着压应变的增加单调增加. 在1.0%的压缩应变下, MIS结的光响应度比无应变时提升了近2.7倍.

上述工作强有力地证明了应变诱导产生的压电极化电场可以有效调控ZnO基肖特基型自驱动光电探测器性能, 同时也验证了自驱动光电探测器的基本工作原理是利用结区内建电场分离光生电子空穴对形成光响应电流, 从而实现光探测功能. 但是界面压电极化电场对载流子输运行为的影响规律、力电光耦合作用下载流子的输运规律等仍不明了.

对肖特基结而言, 在低频交变电流下, 电路中的总电阻可以等效为结区电阻与串联电阻的和(R_s+R_j). 半导体材料中载流子浓度和分布情况与电阻的大小密切相关, 因此可以通过研究在压缩应变下的电路电阻的变化规律, 分析应变诱导极化电荷对结区载流子的调控规律, 如图9(a)所示. 当电压小于0 V时, 电路的电阻随着应变的增加而增大; 随着电压增大到0 V附近时, 电路的电阻急剧下降, 并最终在电压接近1 V时趋于相等, 此时电路中的电阻与应变量无关. 结区电阻可以分为空间电荷区电阻和准平衡区电阻两部分[33]. 当零偏压时, 电路中总电阻最大, 结区电阻远大于准平衡区电阻, 电路的电阻主要由结区电阻引起. 随着偏压逐渐升高, 边界向接触界面移动, 空间电荷区渐渐变小, 当正向偏压达到一定值时, 空间电荷区宽度逐渐减小到0, 此时电路的总电阻与准平衡区电阻近似相等. 在外加应变下, MIS结的准平衡区电阻略有变化, 这是由压应变引起ZnO中载流子浓度变化引起的. 在零偏压下, 随着压缩应变的增加, 电路中的总电阻显著增加, 这是由于压应变在界面处产生的负极化电场排斥电子, 降低了结区载流子浓度.

压应变前后, ZnO纳米线的压电场分布、载流子浓度变化、耗尽层区变化以及能带结构变化示意图如图9(b)所示, 其中蓝线和红线分别表示压应变前和后. 压缩应变使ZnO纳米线沿着生长方向产生压电电场, Pt电极与ZnO接触界面处的电场为负(I). 空间电荷区的载流子浓度随着与界面的距离增加而增加, 最终达到与材料物理性能相关的平衡值. 负压电极化电场会排斥ZnO中的电子远离空间电荷区, 并向材料内部扩散, 导致空间电荷区内载流子浓度下降, 空间电荷区与准平衡区的边界向材料内部移动(II, III), 并最终导致接触势垒高度的抬升(IV). 图9(b)IV中的蓝色虚线为无应变时, Pt与ZnO在绝缘层界面处形成的势垒. 在压应变的作用下, 能带示意图用

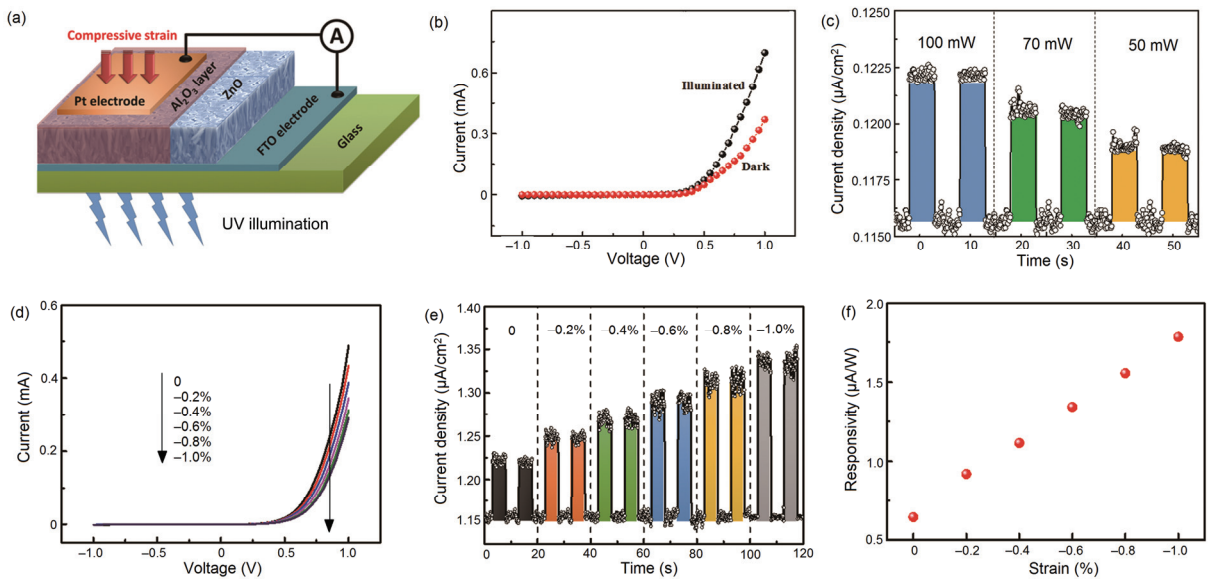


图 8 ZnO/Al_2O_3/Pt MIS结构纳米线阵列型自驱动光电探测器. (a) 器件结构示意图; (b) 器件的电流电压特性; (c) 无偏压下, 器件对不同入射光功率的电流响应; (d) 应变下器件的电流电压特性; (e) 不同应变下, 器件的自驱动光电流响应; (f) 器件响应度与应变关系

Figure 8 Self-powered photodetector of ZnO nanowire array/Al_2O_3 thin film/Pt. (a) Structure schematic. (b) *I-V* curve of the device. (c) The photocurrent under different power of illumination at zero bias. (d) *I-V* curves under different strain. (e) Photocurrent under different strain at zero bias. (f) The relationship between responsivity and strain

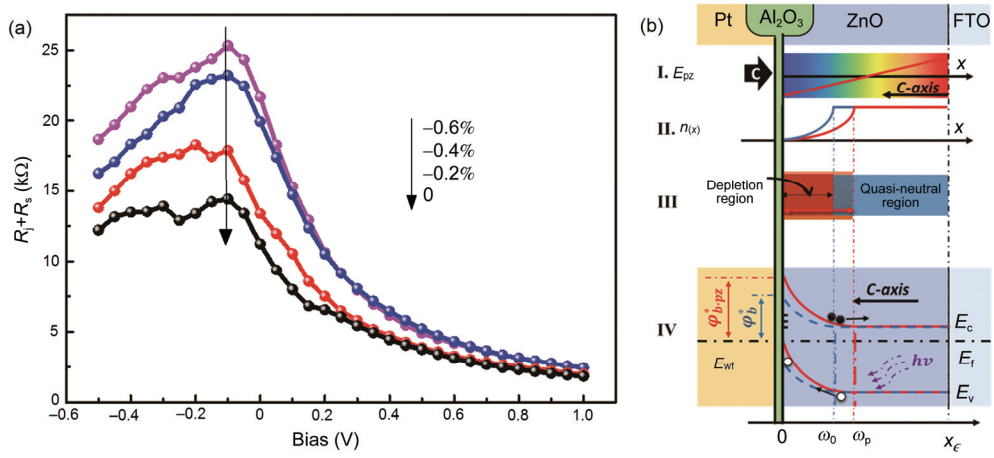


图 9 压电电子效应调控机制的能带分析. (a) 不同应变下, 器件界面电阻与偏压的关系; (b) 压电电子效应对自驱动光电探测器的界面调控机制分析. I, 压缩应变下ZnO内建电场分布; II, 载流子浓度分布; III, 空间电荷区与准平衡区宽度变化; IV, 能带结构变化

Figure 9 Modulation mechanism of piezotronic effect through band structure analyzation. (a) The relationship between resistance and bias under different strains. (b) The modulation mechanism of piezotronic effect under compressive strain. I, piezoelectric field; II, distribution of carriers concentration; III, variation of depletion region; IV, energy band structure diagram analyzation

红色实线表示, 此时势垒高度被提升到了φ^*_{B-pz}, 空间电荷区宽度拓展到ω_p. 载流子浓度降低与空间电荷区展宽同时作用, 使接触界面的内建电场强度显著提升, 加速了光生电子空穴对的分离, 最终提升了器件光响应电流. 同时也证明了压电电子效应对肖特基型器件的性能调制作用发生在接触界面, 是一种界面调控的"门"效应.

3 结论与展望

自驱动光电探测器是在光电二极管基础上发展起来的, 利用低维半导体纳米材料优异的光电特性和尺寸效应构建的新型高效功能纳器件, 其核心优

势是可以无需外加电源实现器件功能, 其基本原理是利用异质结接触形成的内建电场分离光生电子空穴对形成光电流. 自2009年自驱动光电探测器首次被提出以来, 器件结构和材料体系不断丰富、完善, 光电响应电流也不断提升, 响应速度不断加快, 并陆续发展了p-n结型、固液混合型等多种器件类型. 肖特基型自驱动光电探测器因具有速度快、抗辐射和干扰能力强等特点得到了广泛的研究, 但现有研究距离理论值仍有很大的差距. 通过微纳加工手段和材料控制合成技术提高肖特基结的内建电场强度和势垒高度是优化器件光电响应性能的关键, 也是目前自驱动光电探测器面临的重要挑战. 构筑高度集成化的、响应速度更快、光电流更强的自驱动光电探测器将成为未来纳电子器件研究领域的重要组成部分.

参考文献

1 Kahng A B. Scaling: More than Moore's law. IEEE Design Test, 2010, 27: 86–87
2 Xu S, Qin Y, Xu C, et al. Self-powered nanowire devices. Nat Nanotechnol, 2010, 5: 366–373
3 Kang Z, Yan X, Wang Y, et al. Electronic structure engineering of Cu_2O film/ZnO nanorods array all-oxide p-n heterostructure for enhanced photoelectrochemical property and self-powered biosensing application. Sci Rep, 2015, 5: 7882
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. Adv Mater, 2011, 23: 649
5 Sze S M, Ng K K. Physics of Semiconductor Devices. New York: John Wiley & Sons, 2006. 663
6 Yang Y, Guo W, Qi J, et al. Self-powered ultraviolet photodetector based on a single Sb-doped ZnO nanobelt . Appl Phys Lett, 2010, 97: 223113
7 Hatch S M, Briscoe J, Dunn S. A self-powered ZnO-nanorod/CuSCN UV photodetector exhibiting rapid response. Adv Mater, 2013, 25: 867–871
8 Gao C, Li X, Wang Y, et al. Titanium dioxide coated zinc oxide nanostrawberry aggregates for dye-sensitized solar cell and self-powered UV-photodetector. J Power Sources, 2013, 239: 458–465
9 Li X, Gao C, Duan H, et al. Nanocrystalline TiO_2 film based photoelectrochemical cell as self-powered UV-photodetector. Nano Energy, 2012, 1: 640–645
10 Zhou H, Gui P, Yu Q, et al. Self-powered, visible-blind ultraviolet photodetector based on n-ZnO nanorods/i-MgO/p-GaN structure light-emitting diodes. J Mater Chem C, 2015, 3: 990–994
11 Sarkar S, Basak D. Self powered highly enhanced dual wavelength ZnO@CdS core-shell nanorod arrays photodetector: An intelligent pair. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7: 16322–16329
12 Zhan Z, Zheng L, Pan Y, et al. Self-powered, visible-light photodetector based on thermally reduced graphene oxide-ZnO (rGO-ZnO) hybrid nanostructure. J Mater Chem, 2012, 22: 2589–2595
13 Li X, Wu J, Mao N, et al. A self-powered graphene-MoS_2 hybrid phototransistor with fast response rate and high on-off ratio. Carbon, 2015, 92: 126–132
14 Sze S M, Ng K K. Physics of Semiconductor Devices. New York: John Wiley & Sons, 2006. 134
15 Zhang Y, Yan X Q, Yang Y, et al. Scanning probe study on the piezotronic effect in ZnO nanomaterials and nanodevices. Adv Mater, 2012, 24: 4647–4655
16 Bai Z, Chen X, Yan X, et al. Self-powered ultraviolet photodetectors based on selectively grown ZnO nanowire arrays with thermal tuning performance. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16: 9525–9529
17 Bai Z, Yan X, Chen X, et al. ZnO nanowire array ultraviolet photodetectors with self-powered properties. Curr Appl Phys, 2013, 13: 165–169
18 Bai Z, Yan X, Chen X, et al. High sensitivity, fast speed and self-powered ultraviolet photodetectors based on ZnO micro/nanowire networks. Prog Natl Sci Mater Int, 2014, 24: 1–9
19 Zeng Y, Pan X, Dai W, et al. The enhancement of a self-powered UV photodetector based on vertically aligned Ag-modified ZnO nanowires. RSC Adv, 2015, 5: 66738–66741
20 Wu D, Jiang Y, Zhang Y, et al. Self-powered and fast-speed photodetectors based on CdS:Ga nanoribbon/Au Schottky diodes. J Mater Chem, 2012, 22: 23272–23276
21 Juan Y M, Chang S J, Hsueh H T, et al. Self-powered hybrid humidity sensor and dual-band UV photodetector fabricated on back-contact photovoltaic cell . Sens Actuat B Chem, 2015, 219: 43–49
22 Qi J, Hu X, Wang Z, et al. A self-powered ultraviolet detector based on a single ZnO microwire/p-Si film with double heterojunctions. Nanoscale, 2014, 6: 6025–6029

23 Bonaccorso F, Colombo L, Yu G, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. Science, 2015, 347: 1246501

24 Qi J, Lan Y W, Stieg A Z, et al. Piezoelectric effect in chemical vapour deposition-grown atomic-monolayer triangular molybdenum disulfide piezotronics. Nat Commun, 2015, 6: 7430

25 Jin W, Ye Y, Gan L, et al. Self-powered high performance photodetectors based on CdSe nanobelt/graphene Schottky junctions. J Mater Chem, 2012, 22: 2863–2867

26 Zeng L, Xie C, Tao L, et al. Bilayer graphene based surface passivation enhanced nano structured self-powered near-infrared photodetector. Opt Express, 2015, 23: 4839–4846

27 Zhong X, Zhou W, Peng Y, et al. Multi-layered MoS_2 phototransistors as high performance photovoltaic cells and self-powered photodetectors. RSC Adv, 2015, 5: 45239–45248

28 Gao Z, Jin W, Zhou Y, et al. Self-powered flexible and transparent photovoltaic detectors based on CdSe nanobelt/graphene Schottky junctions. Nanoscale, 2013, 5: 5576–5581

29 Li X, Zhu M, Du M, et al. High detectivity graphene-silicon heterojunction photodetector. Small, 2015, 12: 549–601

30 Shi J, Starr M B, Wang X. Band structure engineering at heterojunction interfaces via the piezotronic effect. Adv Mater, 2012, 24: 4683–4691

31 Shi J, Zhao P, Wang X. Piezoelectric-polarization-enhanced photovoltaic performance in depleted-heterojunction quantum-dot solar cells. Adv Mater, 2013, 25: 916–921

32 Yu R, Pan C, Hu Y, et al. Enhanced performance of GaN nanobelt-based photodetectors by means of piezotronic effects. Nano Res, 2013, 6: 758–766

33 Li X, Gao C, Duan H, et al. High-performance photoelectrochemical-type self-powered UV photodetector using epitaxial TiO_2/SnO_2 branched heterojunction nanostructure. Small, 2013, 9: 2005–2011

34 Lin P, Yan X, Zhang Z, et al. Self-powered UV photosensor based on PEDOT:PSS/ZnO micro/nanowire with strain-modulated photoresponse. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5: 3671–3676

35 Lin P, Chen X, Yan X Q, et al. Enhanced photoresponse of Cu_2O/ZnO heterojunction with piezo-modulated interface engineering. Nano Res, 2014, 7: 860–868

36 Zhang Y, Liu Y, Wang Z L. Fundamental theory of piezotronics. Adv Mater, 2011, 23: 3004–3013

37 Zhang Y, Wang Z L. Theory of piez-phototronics for light-emitting diodes. Adv Mater, 2012, 24: 4712–4718

38 Liu S, Liao Q, Lu S, et al. Strain modulation in graphene/ZnO nanorod film Schottky junction for enhanced photosensing performance. Adv Funct Mater, 2016, doi: 10.1002/adfm.201503905

39 Sun X, Gu Y, Wang X, et al. Strain-modulated transport properties of Cu/ZnO-nanobelt/Cu nanojunctions. Phys Status Solidi B Basic Solid State Phys, 2015, 252: 1767–1772

40 Zhang Y, Yang Y, Gu Y, et al. Performance and service behavior in 1-D nanostructured energy conversion devices. Nano Energy, 2015, 14: 30–48

41 Wu W, Wang L, Li Y, et al. Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS_2 for energy conversion and piezotronics. Nature, 2014, 514: 470

42 Zhu H, Wang Y, Xiao J, et al. Observation of piezoelectricity in free-standing monolayer MoS_2. Nat Nanotechnol, 2014, 10: 151–155

43 Lu S, Qi J, Liu S, et al. Piezotronic interface engineering on ZnO/Au-based Schottky junction for enhanced photoresponse of a flexible self-powered UV detector. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6: 14116–14122

44 Zhang Z, Liao Q L, Yu Y H, et al. Enhanced photoresponse of ZnO nanorods-based self-powered photodetector by piezotronic interface engineering. Nano Energy, 2014, 9: 237–244

Schottky junction based self-powered photodetectors and their performance modulation by multifield coupling effect

ZHANG Zheng[1], LIAO QingLiang[1], YAN XiaoQin[1] & ZHANG Yue[1,2]

[1] *School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;*
[2] *Beijing Municipal Key Laboratory of Advanced Energy Materials and Technologies, Beijing 100083, China*

Aiming to overcome the limitation of manufacturing technology at atomic scale, “More than Moore’s law” has been recognized as a promising route to develop the next generation micro-nano electronics in the recent years. These new devices have been designed to minimize the non-digital units to nanoscale and to integrate these units into a multifunctional electronic system. The non-digital units usually contain the power source, sensing units, charge transfer devices, switches, amplifier and etc.

Low dimensional nanomaterial is considered to be the most promising candidate material to construct nanoscale multifunctional electronic system. Taking the advantages of the low dimensional semiconductor nanomaterials, the self-powered system has been proposed to integrate a power source and a working unit into one system. In a self-powered system, the devices are supplied by the energy directly harvested from environments, such as mechanical energy, solar energy, chemical energy and biological energy. The self-powered system can be used as an individual, sustainable, and wireless nano electronic system.

By utilizing the unique interface effect and the superior photoelectrical properties, the self-powered photodetector has been fabricated. The working principle of the self-powered photodetector is to immediately separate the photo generated electron-hole pairs by the built-in field forming at the interface of semiconductor junction area. This type of devices includes pn junction, Schottky junction, and liquid-semiconductor junction. In a Schottky junction device, the response current is usually caused by majority carrier transportation avoiding the interference of the diffusion capacitance caused by minority carriers. As a result, the Schottky junction based self-powered photodetectors have attracted more attentions due to their good spectral selectivity, fast responsivity, and etc.

Recently, it has been demonstrated that the piezopotential is an effective way to modify the barrier height of the junctions by applying a certain strain. This kind of interface engineering which is coupling with the piezoelectric effect and semiconductor effect has been defined as the piezotronic effect. The piezotronic effect of ZnO nanomaterials has been systematically studied in many kinds of nanodevices, such as solar cells, light emitting diodes, biosensors, and photodetector. For a self-powered photodetector, the photo response is closely related with the barrier height and the strength of the built-in field. Consequently, the strain should be a reliable to enhance the performance of ZnO based self-powered photodetector. Furthermore, many recent researches present the piezoelectric property of two-dimensional (2D) materials of MoS_2, which can be used to modify the barrier height of the junction based devices. Because the MoS_2 is also a typical photoelectric materials, this novel property will be a brand new hot topic to fabricate the MoS_2 based self-powered photodetector and investigate the piezotronic effect under strains. In this review, we will introduce the recent development of Schottky junction based self-powered photodetectors constructed with low dimensional nanomaterials and their performance modulation by piezotronic effects.

self-powred system, photodetector, Schottky junction, interface engineering, low dimentional nanomaterials

doi: 10.1360/N972016-00288