

文章编号: 1001-3806(2024)06-0838-08

## 负热淬灭对富受主型 ZnO 微米管光电性能的研究

潘永漫<sup>1</sup>, 闫胤洲<sup>1</sup>, 张永哲<sup>2</sup>, 王强<sup>3</sup>, 蒋毅坚<sup>1\*</sup>

(1. 北京工业大学 物理与光电工程学院, 北京 100124, 中国; 2. 北京工业大学 信息学部, 北京 100124, 中国; 3. 北京石油化工学院 新材料与化工学院, 北京 102617, 中国)

**摘要:** 为了研究 ZnO 本征缺陷种类与浓度对激子跃迁复合和载流子输运特性的影响, 采用改进的光学气过饱和析出法制备了本征富受主型 ZnO (A-ZnO) 微米管。通过氧气生长气氛实现了施主-受主对和中性受主束缚激子  $A^0X$  的浓度调控, 揭示了缺陷浓度调控中间态能级产生负热淬灭效应的机制。结果表明, 通过提高浅受主缺陷浓度以及提升中间态能级位置, 可将 A-ZnO 微米管的电阻率下降 7 倍, 紫外光响应时间缩短 51%, 实现了 A-ZnO 微米管的导电性增强和高效紫外探测。此研究结果为 ZnO 微纳结构半导体光电器件性能调控提供了新思路。

**关键词:** 光电子学; 负热淬灭; 光致发光; 紫外探测

中图分类号: O433.4; TN36

文献标志码: A

doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2024.06.009

## Effect of negative thermal quenching on optoelectronic properties of acceptor-rich ZnO microtubes

PAN Yongman<sup>1</sup>, YAN Yinzhou<sup>1</sup>, ZHANG Yongzhe<sup>2</sup>, WANG Qiang<sup>3</sup>, JIANG Yijian<sup>1\*</sup>

(1. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Faculty of Information Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 3. College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

**Abstract:** The effect of intrinsic defect types and concentrations on the behaviors of exciton transitions and carrier transports in ZnO was investigated. The intrinsic acceptor-rich ZnO (A-ZnO) microtubes were grown by the developed optical vapor supersaturation precipitation. The oxygen growth carries gas ( $O_2$ ) was used to realize the regulation of donor acceptor pair and neutral acceptor bound exciton  $A^0X$  concentrations. The negative thermal quenching phenomenon was attributed to the middle energy state dominated by the defect concentrations. The abundant shallow acceptor concentrations and the middle energy state shifting up result in the electrical resistivity reduction by 7 times and the response time decreasing by 51% compared with the A-ZnO microtubes grown in air, leading to the high-efficient ultraviolet detector with high electrical resistivity. The present work provides a novel platform to optimize ZnO-micro/nanostructures-based optoelectronic devices.

**Key words:** optoelectronics; negative thermal quenching; photoluminescence; ultraviolet detection

## 0 引言

ZnO 是 II-VI 族直接带隙氧化物半导体材料代表之一, 其室温下具有宽禁带 (约 3.37 eV)、高激子束缚能 (60 meV)、以及丰富的本征点缺陷类型等优势, 在紫外探测、电致发光、以及光电忆阻器等领域有巨大的应用前景<sup>[1-2]</sup>。ZnO 本征点缺陷主要包括以下 6 种形态: 氧空位 (oxygen vacancy,  $V_o$ )、锌空位 (zinc vacancy,  $V_{zn}$ )、氧间隙 (oxygen interstitial,  $O_i$ )、锌间隙 (zinc interstitial,  $Zn_i$ )、反位氧 (oxygen antisite,  $O_{zn}$ )、反位锌

(zinc antisite,  $Zn_o$ )<sup>[3]</sup>。加州大学圣塔芭芭拉分校的 van de WALLE 教授课题组采用第一性原理对 ZnO 各种本征点缺陷浓度及过渡能级  $\epsilon$  进行了计算分析, 结果表明, 点缺陷浓度与缺陷形成能成负指数关系, 即当缺陷形成能较低时, 平衡点缺陷浓度较高, 表示该点缺陷可能易于形成, 反之亦然<sup>[4]</sup>。ZnO 缺陷形成能还依赖于生长条件和费米能级位置等因素, 可通过改变生长气氛有效调控本征点缺陷浓度分布。例如, 在富氧环境下  $V_{zn}$  缺陷态形成能最低, 易于形成以  $V_{zn}$  为主导的富受主型 ZnO, 其缺陷态具有  $\epsilon(0/1-)$  和  $\epsilon(1-/-2-)$  两种变化电荷态的过渡能级, 分别位于价带顶 (valence band maximum, VBM) 上方 0.18 eV 和 0.87 eV 处。但由于  $V_{zn}$  缺陷态的  $\epsilon(1-/-2-)$  能级属于深能级, 很难直接引入  $V_{zn}$  实现本征 P 型导电;  $\epsilon(0/1-)$  能级较浅

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (12074019); 北京市教委科技计划重点资助项目 (KZ202110005002)

\* 通信作者: yjjiang@bjut.edu.cn

收稿日期: 2023-12-27; 修回日期: 2024-02-06

且易于调控,近年来受到了广泛关注。在许多 P 型 ZnO 材料的变温光致发光谱 (photoluminescence, PL) 中,通过引入元素掺杂的方法,已观测到与受主型  $V_{Zn}$  缺陷态相关的施主-受主对 (donor acceptor pair, DAP) 发光峰、自由激子到受主能级的跃迁 (free-electron to acceptor, FA) 发光峰,以及中性受主束缚激子  $A^0X$  发光峰<sup>[5-7]</sup>。本文作者所在课题组前期率先采用光学气化过饱和析出法 (optical vapoursupersaturated precipitation, OVSP) 生长本征富受主型 ZnO (acceptor-rich ZnO, A-ZnO) 微米管,通过 PL 光谱观察到 DAP 复合发光峰在室温 300 K 时可以稳定存在而不发生淬灭,其强度稍低于近带边发光峰 (near band emission, NBE)<sup>[8]</sup>。在后续的研究中发现, A-ZnO 微米管的多彩高效荧光、紫外激光输出、本征电致发光、以及忆阻行为等均与本征缺陷态密切相关<sup>[9-12]</sup>。

通常情况下, ZnO 材料的 PL 发光强度会随着温度的升高而下降,但也会出现了反常的“负热淬灭”现象。香港中文大学 ZHANG 课题组利用化学气相沉积方法制备了 ZnO 微米花,在变温光致发光谱中率先观察到了  $A^0X$  发光峰的“负热淬灭”现象,研究发现,该反常 PL 特性来源于高温合成时氮杂质引入导致晶格缺陷形成中间能级,局域在该能级上的束缚激子随着温度的提高而被激活,参与辐射复合跃迁导致反常负热淬灭效应的出现<sup>[13]</sup>。本课题组前期在 A-ZnO 微米管中也发现了“负热淬灭”反常现象,并将其归因于与本征  $V_o$  缺陷态有关的中间态陷阱能级束缚激子的热释放,该能级的存在与光生载流子复合过程密切相关<sup>[14]</sup>。因此,针对 ZnO 原生缺陷的识别及表征,既是浅受主缺陷能级调控的技术手段,又是优化载流子输运特性的重要参考,可为新型半导体微纳结构电学性能调控提供可能。

通过调控 OVSP 生长过程中  $O_2$  载气含量,制备出浅受主缺陷浓度可控的 A-ZnO 微米管。利用喇曼光谱、X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 对该 A-ZnO 微米管进行表征,半定量地分析缺陷类型及浓度。进一步利用变温 PL 谱研究了 A-ZnO 微米管 PL 发光峰强度与温度的影响规律,揭示了其 PL 发光强度的反常温度依赖物理机制。在此基础上,构建了 A-ZnO 微米管紫外光电探测器件,实现了低电阻率、快速响应紫外光探测能力。本工作为基于本征缺陷调控的宽禁带半导体光电器件的设计奠定了基础。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

本文中采用 OVSP 法生长 A-ZnO 微米管<sup>[8]</sup>: 首先

以高纯的 ZnO (质量分数为 99.99%, Alfa Aesar) 粉末为原料准备前驱料棒,包括球磨、烘干、过筛、压制、烧结,而后形成致密的 ZnO 原料棒;然后将 ZnO 原料棒置于通入  $O_2$  气氛的光学浮区炉生长腔室中进行光辐照分解与气相过饱和析出,批量生长出直径约为 154  $\mu\text{m}$ 、长度约为 5 mm 的 A-ZnO 微米管。此外,采用同样的步骤,在空气气氛环境下制备了 air-ZnO 微米管作为研究对照组。

### 1.2 样品表征

A-ZnO 微米管的形貌结构和组分由扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、X 射线衍射谱 (X-ray diffraction, XRD)、XPS 测量表征。A-ZnO 微米管缺陷表征采用微区喇曼光谱和 PL 谱进行研究。喇曼光谱由中国科学院半导体研究所 SmartRaman 共焦显微喇曼系统采集,通过  $10\times$  物镜背散射模式采集喇曼信号并在配备有 600/mm 光栅的高分辨光谱仪上进行信号分析,激发光源采用 633 nm 窄线宽气体连续激光。PL 谱采用与测量喇曼光谱相同的光谱仪配置,激发光源采用 325 nm He-Cd 连续激光器,物镜为紫外聚焦镜头。在变温 PL 谱测量时,使用液氮-加热控温平台进行精确温度调节。A-ZnO 微米管的电学特性采用高精度数字源表进行表征,紫外光源采用 Nd:YAG 激光器三倍频模块,其输出波长 355 nm,脉宽 5 ns,重频 30 Hz。A-ZnO 光电探测器件的构建采用 In/Ga 合金作为微米管两端的接触电极,构成金属-半导体-金属器件结构并在室温条件下进行光电性能表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 A-ZnO 微米管的形貌与结构

如图 1a 所示,单根 A-ZnO 微米管的内外壁都非常平整光滑,其端面为六边形,微米管的直径约为 154  $\mu\text{m}$ ,长度约为 5 mm。图 1b 为图 1a 的壁厚局部放大图,微米管壁厚约为 1.46  $\mu\text{m}$ 。图 1c 为 A-ZnO 微米管的 XRD 图谱。与标准卡片 (JCPDS No. 80-0074) 对比分析可以发现, A-ZnO 微米管的 XRD 衍射峰清晰尖锐,晶体结构为六方纤锌矿结构。为了激发与缺陷有关的 2 阶纵声学声子 (longitudinal acoustic phonon, LA) 模式 (2LA),采用激发光偏振方向与 A-ZnO 微米管  $c$  轴平行的背散射配置<sup>[15]</sup>。图 1d 展示了 A-ZnO 微米管 6 个喇曼振动模式,分别是位于 203  $\text{cm}^{-1}$  处的  $2E_{\text{low},2}$  模式、332  $\text{cm}^{-1}$  处的  $E_{\text{high},2}-E_{\text{low},2}$  模式、377  $\text{cm}^{-1}$  和 410  $\text{cm}^{-1}$  处具有  $A_1$  和  $E_1$  对称性的横光学声子 (transverse optical phonon, TO) 模式、537  $\text{cm}^{-1}$  处的 2LA 模式以及 666  $\text{cm}^{-1}$  处的横声学声子 + 纵光学声

子(transverse acoustic phonon + longitudinal optical phonon, TA + LO)模式,其中2LA喇曼振动模式是与A-ZnO微米管的本征 $V_{Zn}$ 缺陷有关<sup>[16-17]</sup>, $A_1$ 和 $E_1$ 分别为喇曼振动方向平行和垂直于 $c$ 轴的极性模式。通过XRD和喇曼光谱的表征可知,OVSP法所生长的A-ZnO微米管为沿 $c$ 轴取向生长的单晶结构。

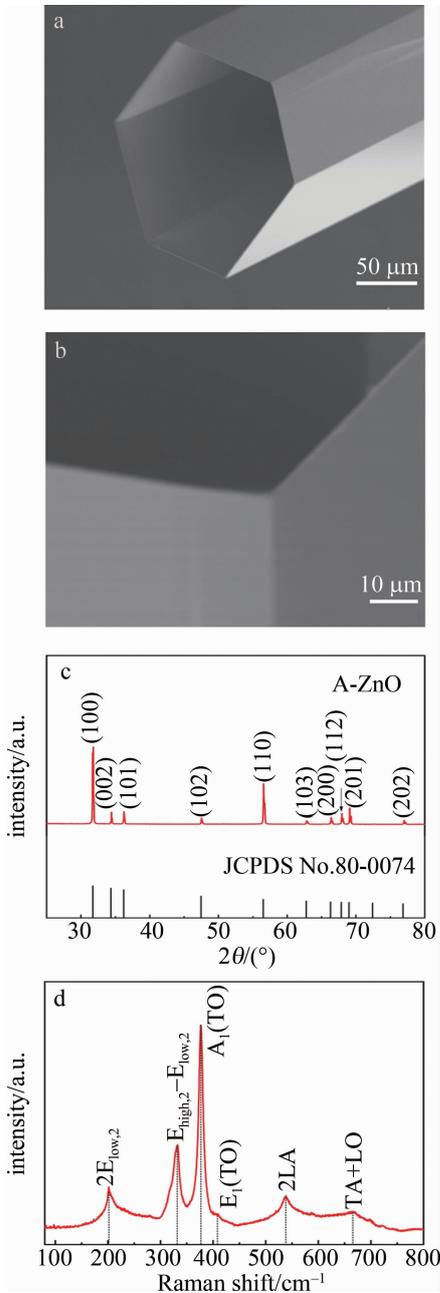


图1 A-ZnO微米管的形貌与结构表征

Fig. 1 Morphologic and structural characterization of A-ZnO microtube

## 2.2 A-ZnO微米管的X射线光电子能谱表征

图2a为A-ZnO微米管的XPS全谱和精细谱,表明A-ZnO微米管中只包括Zn原子和O原子。图2b为以C 1s的284.8 eV峰进行能谱标定的精细谱。图2c为Zn元素2p电子态的精细谱,Zn  $2p_{3/2}$ 与Zn  $2p_{1/2}$

的中心峰分别位于1021.5 eV和1044.5 eV,结合能间距为23 eV<sup>[18]</sup>。相比于ZnO块体单晶,A-ZnO微米管的Zn 2p电子态束缚能提高约0.4 eV,归因于富氧气氛下生长的A-ZnO微米管具有较高浓度的 $V_{Zn}$ 缺陷,降低了Zn价电子浓度,进而提高了内层电子束缚能<sup>[8]</sup>。图2d为A-ZnO微米管和air-ZnO微米管O 1s的精细XPS谱并进行高斯-洛伦兹拟合。A-ZnO微米管中位于530.3 eV、531.6 eV、和532.8 eV处的拟合峰分别对应晶格氧(lattice oxygen,  $O_L$ )、空位氧(oxygen vacancy,  $O_V$ )和表面化学吸附氧(surface chemical ab-

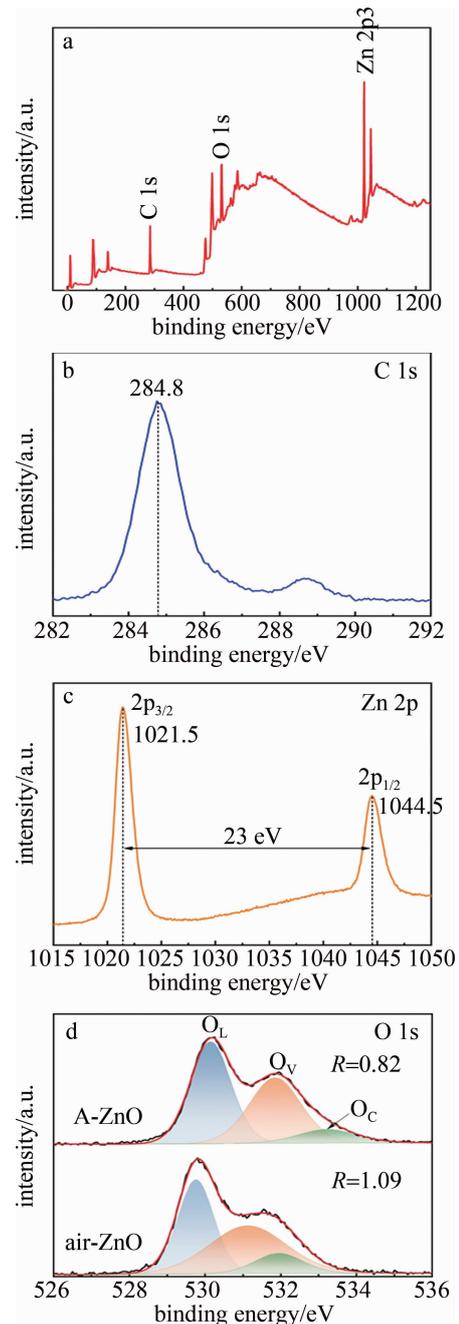


图2 A-ZnO微米管的XPS图谱

Fig. 2 XPS spectra of A-ZnO microtube

sorbed oxygen,  $O_C$ )<sup>[19]</sup>。根据  $O_V$  与  $O_L$  的峰面积比值  $R$  可半定量表明 A-ZnO 微米管中  $O_V$  浓度高低。可以发现, A-ZnO 微米管的  $R$  值为 0.82, 相比 air-ZnO 微米管降低了 24.8%, 表明  $V_O$  缺陷在富氧气氛下生长被抑制, 可能导致深施主能级向导带底 (conduction band minimum, CBM) 移动<sup>[20]</sup>。

### 2.3 A-ZnO 微米管的变温光致发光谱表征

前期研究成果表明, OVSP 方法生长的 A-ZnO 微米管在室温下存在稳定的 DAP 发光峰<sup>[21-25]</sup>。图 3a 为室温下 A-ZnO 微米管和 air-ZnO 微米管的典型 PL 发光峰。包括位于 3.26 eV 和 3.29 eV 处的 NBE 发光峰以及 3.14 eV 和 3.17 eV 处 DAP 复合发光峰, 发现 A-ZnO 微米管的 DAP 与 NBE 发光峰强度比值为 0.67, 比 air-ZnO 微米管高约 1.63 倍。当温度降低至 80 K 时, A-ZnO 微米管的 PL 发光峰产生了明显的分峰现象, 出现位于 3.23 eV 处的 DAP 发光峰及其 1 阶声子半线发光峰 (longitudinal optical phonon replicas of the DAP transition, DAP-1LO)<sup>[26]</sup> (即 DAP-1LO)、位于 3.31 eV 处的 FA 发光峰、位于 3.36 eV 处的  $A^0X$  发光峰以及位于 3.37 eV 处的自由激子 (free exciton, FX) 发光峰。其中, A-ZnO 微米管的  $A^0X$  与 FA 发光峰强度比值为 0.43, 比 air-ZnO 微米管高约 2.39 倍。A-ZnO 微米管的  $A^0X$  发光峰强度增强与 N 掺杂而引起的  $A^0X$  增强相似<sup>[27]</sup>。可以推断, 富氧环境下生长的 A-ZnO 微米管受主态缺陷浓度得到提高。FA 发光峰的浅受主结合能  $E_a$  根据下式计算获得<sup>[28]</sup>:

$$E_a = E_g - E_{FA} + \frac{k_B T}{2} \quad (1)$$

式中:  $E_g$  是低温下的 ZnO 带隙 ( $E_g = 3.437$  eV);  $E_{FA}$  是 FA 跃迁能;  $k_B$  是玻尔兹曼常数;  $T$  是温度。计算结果表明, A-ZnO 微米管的  $E_a \approx 132$  meV, 表明浅受主能级位置位于价带顶附近。常温下  $V_{Zn}$  一般包含两个精细能级: (a) 位于 VBM 以上 0.1 eV ~ 0.2 eV 处的  $0/1 -$  电荷态转变能级; (b) 位于 VBM 以上 0.8 eV ~ 1.2 eV 处的  $1 - /2 -$  电荷态转变能级<sup>[4]</sup>。根据计算可以推断, A-ZnO 微米管的  $A^0X$ 、FA 以及 DAP 发光峰与  $V_{Zn}$  ( $0/1 -$ ) 缺陷态有关。

图 3b ~ 图 3d 展示了 A-ZnO 微米管的 PL 发光峰强度的温度依赖关系。如图 3b 所示, 在 80 K ~ 160 K 温度范围内, 随着温度升高, 电子-声子相互作用导致 A-ZnO 微米管带隙变窄, 进而使得 PL 发射峰发生红移<sup>[29]</sup>。同时, DAP、FA 以及 FX 的发光峰强度分别下降为原来的 28.2%、9.8% 以及 24.3%。DAP-1LO 因声子散射的增强而消失,  $A^0X$  发光峰由于热离化形成自由激子简并到 FX 发光峰。图 3c 为在 170 K ~ 200 K

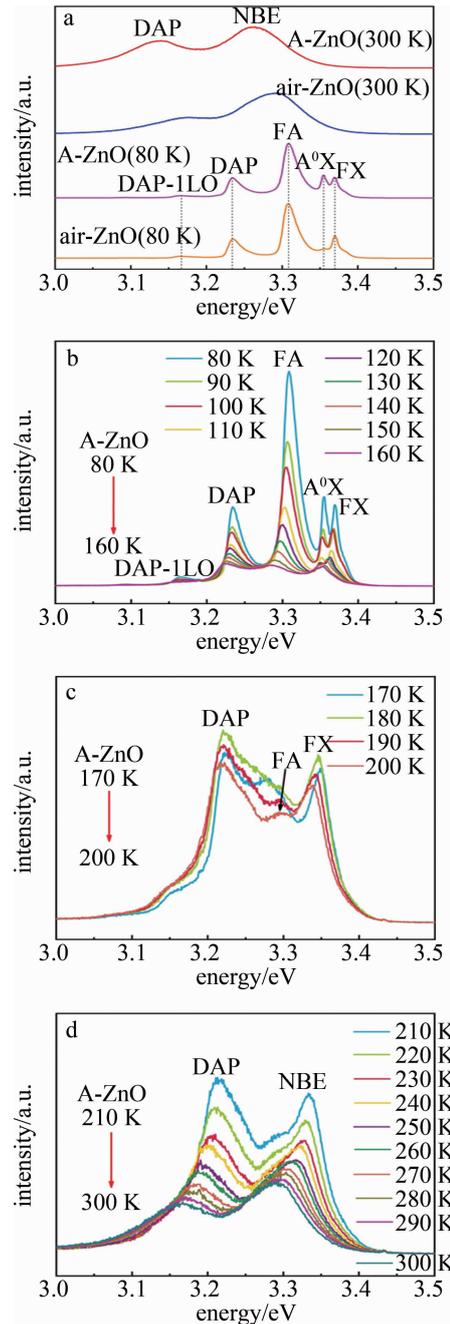


图 3 a—A-ZnO 微米管和 air-ZnO 微米管分别在 300 K 和 80 K 时的 PL 光谱 b ~ d—A-ZnO 微米管在不同温度时的 PL 光谱

Fig. 3 a—PL spectra of A-ZnO microtube and air-ZnO microtube at 300 K and 80 K respectively b ~ d—PL spectra of A-ZnO microtube at different temperature

温度范围内, A-ZnO 微米管发光峰强度随着温度升高而出现增强现象, 即发生了发光“负热淬灭”效应。图 3d 为在 210 K ~ 300 K 温度范围内, FA 和 FX 发光峰逐渐简并到较宽的 NBE 发光峰中, 而发光峰强度随着温度升高而出现减弱现象, 即恢复为发光热淬灭过程。

为了揭示 A-ZnO 微米管 PL 发光“负热淬灭”物理机制, 通过多能级模型拟合 PL 发光峰强度与温度的依赖关系<sup>[30]</sup>:

$$I(T) = I(0) \frac{1 + \sum_{q=1}^w D_q \exp[-E_q' / (k_B T)]}{1 + \sum_{j=1}^m C_j \exp[-E_j / (k_B T)]} \quad (2)$$

式中: $I(T)$ 和 $I(0)$ 分别表示温度为 $T$  K和0 K时的PL发光峰强度; $E_q'$ 为“负热淬灭”效应的活化能; $E_j$ 为非辐射复合过程的活化能, $j$ 取整数代表着不同非辐射复合过程, $q$ 取整数,代表不同负热淬灭过程;玻尔兹曼常数 $k_B = 8.617 \times 10^{-5}$  eV/K; $D_q$ 和 $C_j$ 为拟合常数。如图4a所示, $w=1$ 、 $m=2$ 时拟合效果较好。根据FA发光峰强度与温度拟合结果可得: $E_1' = 481$  meV, $E_1 = 531$  meV和 $E_2 = 31$  meV。前期的研究表明,较浅的 $E_2$ 能级无法作为有效复合中心<sup>[14]</sup>,因此式(2)包含一个“负热淬灭”过程和一个非辐射复合过程。此外,FX与DAP发光峰的 $E_1'$ 值较为接近,分别为417 meV和423 meV,两者与FA的 $E_1'$ 值差值分别为64 meV和58 meV。由于ZnO的DAP发光峰中浅施主能级以及激子结合能 $E_b \approx 60$  meV。可以推断,A-ZnO微米管的PL发光强度随温度的变化过程中,在CBM以下481 meV处存在中间态能级。随着温度升高时,局限在该陷阱中心的束缚激子获得热能而被激活,参与复合跃迁辐射,致使发光强度反常增强。同时,在A-ZnO微米管CBM以下的531 meV处还存在非辐射复合中间态能级,电子-空穴以肖克利-里德-霍尔(Shockley-Read-Hall,SRH)非辐射复合<sup>[14]</sup>。ZnO中的 $V_o$ 在常温下具有两个精细能级:(a)位于VBM以上约1.82 eV处的 $0/1+$ 电荷态转变能级;(b)位于VBM以上约2.51 eV处的 $1+/2+$ 电荷态转变能级<sup>[4]</sup>。可以推断, $V_o$ 是A-ZnO微米管发光“负热淬灭”效应的中间态陷阱能级<sup>[31]</sup>。图4b展示出FX和 $A^0X$ 发光峰随温度升高发生红移,采用Varshni公式进行拟合<sup>[32]</sup>:

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (3)$$

式中: $E(T)$ 和 $E(0)$ 分别表示 $T$  K和0 K时PL发射峰的跃迁能; $\alpha$ 和 $\beta$ 为拟合常数。当温度为80 K时,拟合结果得到 $A^0X$ 与FX发光峰对应光子能量差值约15 meV。随着温度升高, $A^0X$ 由于热解离而逐渐转变为FX。根据拟合结果可以推算出, $A^0X$ 在202 K时全部简并为FX发射峰,高于air-ZnO微米管 $A^0X$ 发光峰的简并温度(163 K)<sup>[14]</sup>,证明了富氧气氛生长的A-ZnO微米管富含浅受主缺陷浓度,可束缚更多的自由激子,致使 $A^0X$ 发生简并的温度提高,弱化了FX的发光热淬灭效应。图4c展示了A-ZnO微米管的能带结构示意图。相较于前期工作中(air-ZnO微米管的 $E_1'$ 值为CBM以下488 meV处, $E_1$ 值为CBM以下

628 meV处<sup>[14]</sup>),氧气环境下生长的A-ZnO微米管中间局域态能级位置更接近CBM。

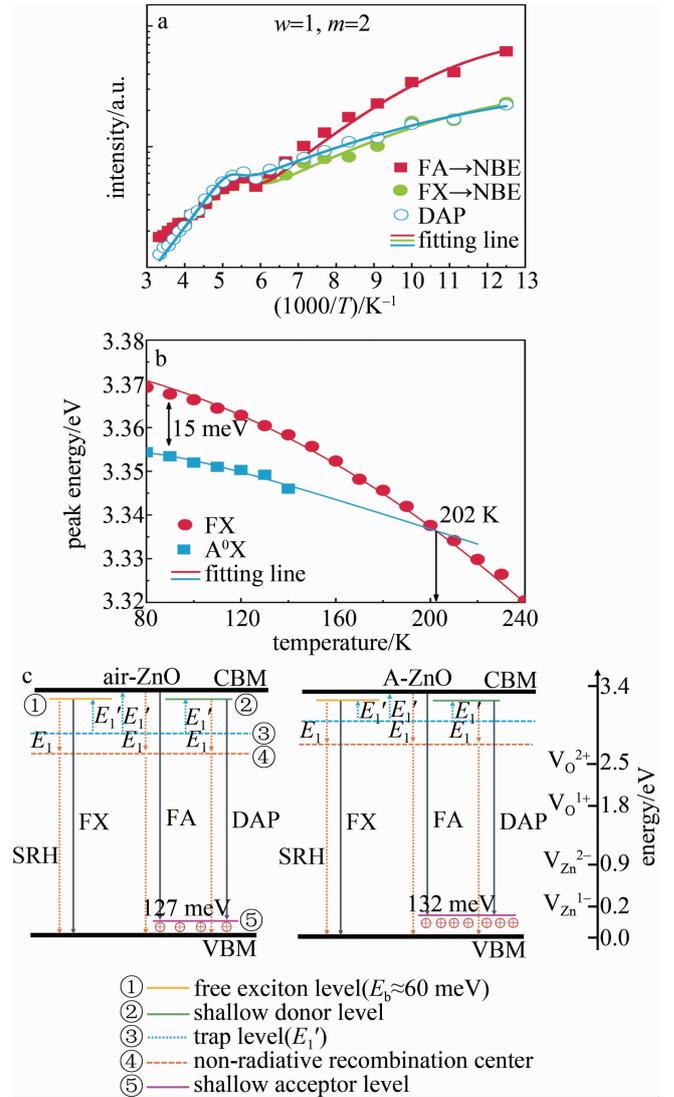


图4 a—A-ZnO微米管的FA、FX和DAP发光峰强度随温度变化规律及其拟合曲线 b—A-ZnO微米管的FX和 $A^0X$ 发光峰能量随温度变化规律及其拟合曲线 c—air-ZnO微米管和A-ZnO微米管能带结构示意图

Fig. 4 a—intensities of FA, FX and DAP emission of A-ZnO with temperature, and the corresponding fitting curves b—photon energies of FX and  $A^0X$  emission of A-ZnO with temperature, and the corresponding fitting curves c—energy level diagrams of air-ZnO microtube and A-ZnO microtube, respectively

## 2.4 A-ZnO微米管紫外光电探测器件

对于ZnO基紫外探测器件,其光电探测性能的调控取决于对缺陷态的控制。为了研究A-ZnO微米管中缺陷改变对紫外探测器光响应性能的影响,采用In/Ga合金作为A-ZnO微米管的两端接触电极,构建了金属-半导体-金属结构本征光导型光电探测器,如图5a所示。图5b为A-ZnO微米管和air-ZnO微米管在20 V偏压下的电流-电压( $I-V$ )曲线。其电阻率(electrical resistivity) $\rho$ 可通过以下公式计算得出<sup>[33]</sup>:

$$\rho = R \times \frac{S}{l} = R \times \frac{3\sqrt{3}t_w(d - t_w)}{2l} \quad (4)$$

式中： $R$  是微米管的电阻； $S$  是微米管截面面积； $t_w$  是微米管壁厚； $d$  是微米管的直径； $l$  是微米管的长度。计算结果表明，A-ZnO 微米管  $\rho = 10.06 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，相较于 air-ZnO 微米管电阻率降低了 7 倍，这归因于在 A-ZnO 微米管中浅受主浓度的提升。图 5c 为 A-ZnO 微米管探测器在 10 mV 偏压下的紫外光响应特

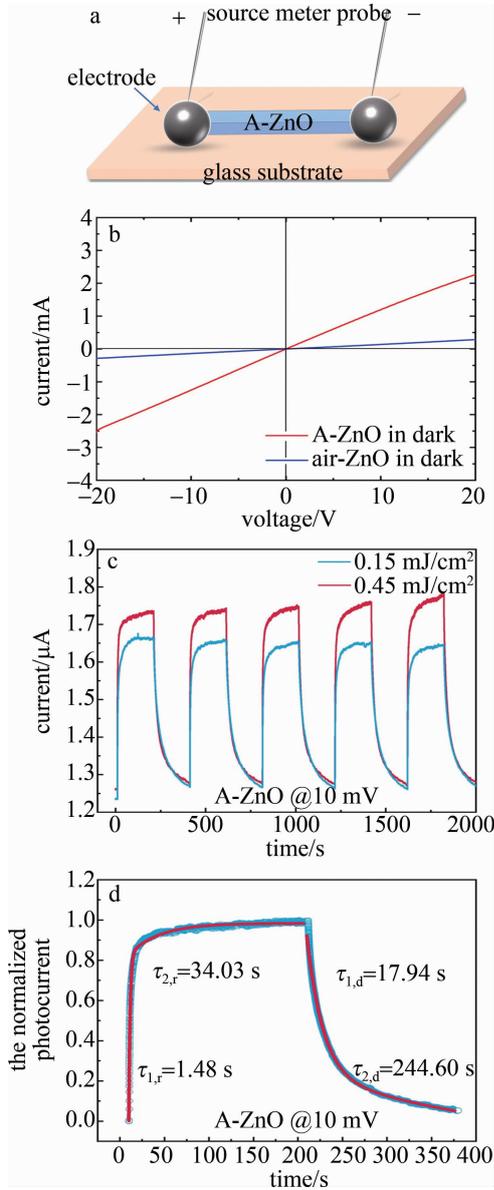


图 5 a—A-ZnO 微米管光电探测器结构示意图 b—A-ZnO 微米管与 air-ZnO 微米管电流对应电压的变化曲线 c—不同光能量密度下 A-ZnO 微米管的光电流响应特性 d—A-ZnO 微米管归一化的光电流响应特性

Fig. 5 a—schematic of the A-ZnO microtube detector b—voltage corresponding to current of A-ZnO microtubes and air-ZnO microtubes c—photocurrent response of A-ZnO microtube under various light energy intensity d—the normalized photocurrent response of A-ZnO microtube

性。当紫外光照射 A-ZnO 微米管器件时，器件的光电流迅速上升，随后趋于稳定；当停止紫外光照时，电流逐渐衰减到初始值。随着紫外光能量密度的增加，相应的光电流有所增加。为了定量分析器件的紫外光响应特性，图 5d 为 A-ZnO 微米管对 355 nm 紫外光的瞬态响应谱。通过拟合可以获得 A-ZnO 微米管光电流的响应时间<sup>[34]</sup>：

$$I(t) = I_0 + A_1[1 - \exp(-t/\tau_{1,r})] + A_2[1 - \exp(-t/\tau_{2,r})] \quad (5)$$

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_{1,d}) + A_2 \exp(-t/\tau_{2,d}) \quad (6)$$

式中： $I(t)$  为随时间变化对应的电流； $I_0$  和  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$  分别是初始暗电流和拟合常数； $\tau_{1,r}$  和  $\tau_{2,r}$  分别表示响应的快速上升时间和缓慢上升时间； $\tau_{1,d}$  和  $\tau_{2,d}$  分别表示恢复的快速下降时间和缓慢下降时间。通过计算结果得到 A-ZnO 微米管探测器的快速和缓慢上升沿与下降沿时间分别为 1.48 s, 34.03 s, 17.94 s, 244.60 s。相较于 air-ZnO 微米管的响应时间(3 s, 49.3 s, 38 s, 360 s)<sup>[26]</sup>，A-ZnO 微米管的响应时间缩短 51%，说明该器件对 355 nm 紫外光具有良好的响应能力。早期的研究发现，ZnO 基紫外光电探测器的光响应特性与  $\text{O}_2$  在其表面的吸附和解吸附过程有关<sup>[35-36]</sup>。结合本文中缺陷能级分析可知，A-ZnO 微米管与  $V_0$  缺陷有关的中间态陷阱能级位置向 CBM 靠近，有利于浅施主  $V_0$  缺陷增多，从而捕获  $\text{O}_2$  分子的能力变强<sup>[37-38]</sup>。此时， $\text{O}_2$  分子更容易吸附在 A-ZnO 微米管表面促进耗尽层的形成。在紫外光照下，耗尽层中的内建电场能够显著提高光生载流子的分离率，缩短了 A-ZnO 微米管探测器的光响应时间。当停止紫外光照，光生载流子重新复合， $\text{O}_2$  分子在  $V_0$  缺陷作用下快速再吸附使得 A-ZnO 微米管电导率迅速降低，实现了基于负热淬灭效应的中间态能级调控的紫外响应速率提升，为未来紫外光电探测器件的优化提供了新思路。

### 3 结论

通过调控 OVSP 法生长气氛中的氧含量，实现直径约为 150  $\mu\text{m}$ 、长度约为 5 mm 的 A-ZnO 微米管浅受主缺陷浓度可控的晶体生长，将 A-ZnO 微米管中与浅受主  $V_{zn}$  缺陷有关的 DAP 和  $A^0X$  发光峰强度分别提高了 1.63 倍和 2.39 倍；揭示了  $V_0$  缺陷浓度调控中间局域态能级发光“负热淬灭”效应；明确了 A-ZnO 微米管 PL 发光峰强度随着温度变化过程中存在与本征施主型  $V_0$  缺陷有关的一个“负热淬灭”过程和一个非辐射复合过程的中间态能级。通过提高浅受主浓度以及提升中间态能级位置，A-ZnO 微米管的电阻率降低了 7 倍，紫外光响应时间缩短 51%，有利于增强

A-ZnO微米管紫外光电响应能力。本研究通过光学过饱和气相析出(OVSP)生长工艺直接调控了 A-ZnO 微米管本征缺陷浓度,为高性能宽禁带微纳光电器件的设计与制备提供了新途径。

特别感谢北京工业大学物理与光电工程学院赵艳老师在实验测试方面的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] SHEN D Zh, MEI Z X, LIANG H L, *et al.* ZnO-based material, heterojunction and photoelectronic device[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2014, 35(1): 1-60(in Chinese).  
申德振,梅增霞,梁会力,等. 氧化锌基材料、异质结构及光电器件[J]. 发光学报,2014, 35(1): 1-60.
- [2] HUANG F, ZHENG W, WANG M Y, *et al.* Development of zinc oxide: Bulk crystal growth, arbitrary regulation of carrier concentration and practical applications[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2021, 50(2): 209-243(in Chinese).  
黄丰,郑伟,王梦晔,等. 氧化锌单晶生长、载流子调控与应用研究进展[J]. 人工晶体学报,2021,50(2):209-243.
- [3] XIE X W, LI B H, ZHANG Zh Zh, *et al.* Point defects: Key issues for II-oxides wide-bandgap semiconductors development[J]. Acta-Physicasinica, 2019, 68(16): 167802(in Chinese).  
谢修为,李炳辉,张振中,等. 点缺陷调控: 宽禁带 II 族氧化物半导体的机遇与挑战[J]. 物理学报, 2019, 68(16): 167802.
- [4] JANOTTI A, van de WALLE C G. Native point defects in ZnO[J]. Physical Review, 2007, B76(16): 165202.
- [5] KURBANOV S S, PANIN G N, KANG T W. Spatially resolved investigations of the emission around 3.31 eV (A-line) from ZnO nanocrystals[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(21): 211902.
- [6] SUSHAMA S, MURKUTE P, GHADI H, *et al.* Enhancement in structural, elemental and optical properties of boron-phosphorus Co-doped ZnO thin films by high-temperature annealing[J]. Journal of Luminescence, 2021, 238: 118221.
- [7] SHIRRA M, SCHNEIDER R, REISER A, *et al.* Stacking fault related 3.31 eV luminescence at 130 meV acceptors in zinc oxide[J]. Physical Review, 2008, B77(12): 125215.
- [8] WANG Q, YAN Y Zh, ZENG Y, *et al.* Free-standing undoped ZnO microtubes with rich and stable shallow acceptors[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 27341.
- [9] WANG Q, YAN Y Zh, ZENG Y, *et al.* Experimental and numerical study on growth of high-quality ZnO single-crystal microtubes by optical vapor supersaturated precipitation method[J]. Journal of Crystal Growth, 2017, 468: 638-644.
- [10] WANG Q, YAN Y Zh, QIN F F, *et al.* A novel ultra-thin-walled ZnO microtube cavity supporting multiple optical modes for bluish-violet photoluminescence, low-threshold ultraviolet lasing and microfluidic photodegradation[J]. NPG Asia Materials, 2017, 9: e442.
- [11] XING C, LIU W, WANG Q, *et al.* Current-induced thermal tunneling electroluminescence in a single highly compensated semiconductor microrod[J]. Iscience, 2020, 23(6): 101210.
- [12] PAN Y M, YAN Y Zh, WANG Q, *et al.* Efficient defect control of zinc vacancy in undoped ZnO microtubes for optoelectronic applications[J]. Journal of Applied Physics, 2022, 131(10): 105105.
- [13] QIN L, ZHANG X T, LIANG Y, *et al.* Resonant Raman scattering and "negative thermal quenching" of ZnO microflowers[J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(6): 3120-3121(in Chinese).  
秦莉,张喜田,梁瑶,等. 氧化锌微米花的共振拉曼和“负热淬灭”效应[J]. 物理学报,2006, 55(6): 3120-3121.
- [14] WANG Q, YANG L X, LIU B Y, *et al.* Thermal regulation mechanism of photoluminescence in intrinsic acceptor-rich ZnO microtube [J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(19): 197701(in Chinese).  
王强,杨立学,刘北云,等. 本征富受主型 ZnO 微米管光致发光的温度调控机制[J]. 物理学报,2020,69(19): 197701.
- [15] CUSCO R, ALARCON-LLADO E, IBANEZ J, *et al.* Temperature dependence of Raman scattering in ZnO [J]. Physical Review, 2007, B75(16): 165202.
- [16] SIMA M, MIHUT L, VASILE E, *et al.* Optical properties of Mn doped ZnO films and wires synthesized by thermal oxidation of ZnMn alloy[J]. Thin Solid Films, 2015, 590: 141-147.
- [17] ZHAO J, YAN X Q, YANG Y, *et al.* Raman spectra and photoluminescence properties of In-doped ZnO nanostructures[J]. Materials Letters, 2010, 64(5): 569-572.
- [18] TAY Y Y, SUN C Q, CHEN P. Size dependence of Zn 2p 3/2 binding energy in nanocrystalline ZnO[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(17): 173118.
- [19] CHEN M, WANG X, YU Y H, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films [J]. Applied Surface Science, 2000, 158(1-2): 134-140.
- [20] HOU Q Y, G Sh Q, ZHAO Ch W. First-principle study of the effects of oxygen vacancy on the electronic structure and the absorption spectrum of ZnO [J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(14): 147101(in Chinese).  
侯清玉,郭少强,赵春旺. 氧空位浓度对 ZnO 电子结构和吸收光谱影响的研究[J]. 物理学报,2014, 63(14): 147101.
- [21] TU N, VAN BUI H, TRUNG D Q, *et al.* Surface oxygen vacancies of ZnO: A facile fabrication method and their contribution to the photoluminescence [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 791: 722-729.
- [22] PRZEZDZIECKA E, KAMINSKA E, PASTERNAK I, *et al.* Photoluminescence study of p-type ZnO: Sb prepared by thermal oxidation of the Zn-Sb starting [J]. Physical Review, 2007, B76(19): 193303.
- [23] ZHAO T, LI Q Sh, DONG Y F, *et al.* Effect of oxygen pressure on optical properties of Cu-doped ZnO thin films prepared by PLD[J]. Laser Technology, 2011, 35(6): 781-783(in Chinese).  
赵涛,李清山,董艳锋,等. 氧压对 PLD 制备掺铜 ZnO 薄膜光学性质的影响[J]. 激光技术, 2011, 35(6): 781-783.
- [24] HU Y L, LI Sh L, MA Z X. Effect of solution concentration on the morphology and photoluminescence of ZnO nanorods [J]. Laser Technology, 2012, 36(6): 776-779(in Chinese).  
霍艳丽,李少兰,马自侠. 溶液浓度对 ZnO 纳米棒形貌和发光的影响[J]. 激光技术, 2012, 36(6): 776-779.
- [25] CONRADT J, SARTOR J, THIELE C, *et al.* Catalyst-free growth of zinc oxide nanorod arrays on sputtered aluminum-doped zinc oxide for photovoltaic applications [J]. Journal of Physical Chemistry, 2011, C115(9): 3539-3543.
- [26] TEKE A, OZGUR U, DOGAN X, *et al.* Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO[J]. Physical Review, 2004, B70(19): 195207.
- [27] HU L N, WANG Y, JIANG Y J, *et al.* N-ion-implanted ZnO microtubes for highly-efficient UV detection[J]. Optical Materials, 2023, 138: 113683.
- [28] LOOK D C, REYNOLDS D C, LITTON C W, *et al.* Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(10): 1830-1832.
- [29] O'DONNELL K P, CHEN X. Temperature-dependence of semicon-

- ductor band-gaps [J]. *Applied Physics Letters*, 1991, 58 (25): 2924-2926.
- [30] SHIBATA H. Negative thermal quenching curves in photoluminescence of solids [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1998, 37 (2): 550-553.
- [31] LIAO Y M, YAN Y Zh, WANG Q, *et al.* Laser-induced growth device and optical properties of ZnO microcrystals [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42 (10): 3001-3005 (in Chinese). 廖逸民, 闫胤洲, 王强, 等. ZnO 微米晶的激光制备及发光性能研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42 (10): 3001-3005.
- [32] VARSHNI Y P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors [J]. *Physica*, 1967, 34 (1): 149-154.
- [33] HUANG Z H, YAN Y Zh, XING Ch, *et al.* Enhanced properties of hierarchically-nanostructured undoped acceptor-rich ZnO single-crystal microtube irradiated by UV laser [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789: 841-851.
- [34] QI J J, XU M X, HU X F, *et al.* Fabrication and properties of self-powered ultraviolet detectors based on one-dimensional ZnO nanomaterials [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64 (17): 172901 (in Chinese).
- 齐俊杰, 徐旻轩, 胡小峰, 等. 一维纳米氧化锌自驱动紫外探测器的构建与性能研究 [J]. *物理学报*, 2015, 64 (17): 172901.
- [35] GUO L, ZHAO D X, ZHANG Zh Zh, *et al.* Effects of annealing treatment on ZnO nonowires used for ultraviolet detector [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, 32 (8): 844-847 (in Chinese). 郭亮, 赵东旭, 张振中, 等. 退火处理对 ZnO 纳米线紫外探测器性能的改善 [J]. *发光学报*, 2011, 32 (8): 844-847.
- [36] ZENG Y J, YE Z Z, LU Y F, *et al.* Investigation on ultraviolet photoconductivity in p-type ZnO thin films [J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 441 (1/3): 115-118.
- [37] ZHENG Zh Y, LIU K W, CHEN X, *et al.* High-performance flexible UV photodetector based on self-supporting ZnO nano-networks fabricated by substrate-free chemical vapor deposition [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32 (48): 475201.
- [38] LI G D, ZHANG H, MENG L X, *et al.* Adjustment of oxygen vacancy states in ZnO and its application in ppb-level NO<sub>2</sub> gas sensor [J]. *Science Bulletin*, 2020, 65 (19): 1650-1658.