

CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线快速响应的紫外光电探测器

孙立奇¹, 王登魁^{1*}, 房丹¹, 方铉¹, 张振中², 杨丹¹, 楚学影³, 李超群³, 魏志鹏^{1**}

¹ 长春理工大学高功率半导体激光器国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

² 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所发光与应用国家重点实验室, 吉林 长春 130021;

³ 长春理工大学物理学院, 吉林 长春 130022

摘要 ZnO 由于其优异的光电性能, 在紫外光探测领域引起了广泛的关注。采用 CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线, 提高了其响应速度和响应度。ZnO 和 CdSe 之间形成的内置电场加速了光生电子空穴对的分离, 显著增加了光电流。同时, ZnO 和 CdSe 形成了 II 型能带结构, 加速了载流子输运, 使响应时间显著减少。此外, 温度相关的电流-电压曲线表明, 随着温度的升高, ZnO 表面态俘获的载流子从表面陷阱态逃逸, 降低了表面态的影响, 提高了响应速度。结果显示, CdSe 量子点修饰的 ZnO 微米线光电探测器的上升时间为 1.4 s, 几乎比 ZnO 光电探测器小一个数量级。这些优异的光电性能表明, 量子点修饰是提高光电探测器性能的重要方法。

关键词 材料; 光电探测器; 氧化锌微米线; CdSe 量子点; 表面态

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.1303001

1 引言

ZnO 紫外光电探测器在图像传感、辐射监测、火焰传感和导弹尾焰探测等方面均具有巨大的应用潜力, 一直以来都是科研人员研究的重点^[1-5]。ZnO 微米线由于具有较小的体积、较高的电子迁移率及较宽的直接带隙等特点, 能够将光生载流子快速分离, 是制备高响应度探测器的重要材料。然而, 低维材料表面通常存在大量悬挂键和表面态等缺陷, 这些缺陷作为陷阱捕获光生载流子, 产生严重的持续光电导效应, 增加探测器的上升下降时间, 极大地影响了 ZnO 光电探测器的性能^[6-10]。近年来, 为了克服表面态的影响, 人们提出了压阻效应和金属纳米粒子修饰等方法。然而, 压阻效应中应变的不可控性使人们难以获得稳定的光响应, 而 Ag 纳米粒子修饰的方法中 Ag 形成的连续网络增加了探测器的暗电流^[11-14]。因此, 寻找同时提高探测器响应度和响应速度的方法具有重要意义。

目前, 量子点表面修饰是提高探测器性能的重要方法, 一方面量子点(QD)的包覆可以钝化微米线的表面态, 同时增加探测器对光的吸收; 另一方面在量子点与微米线能带的作用下, 载流子分离效率提升, 同时响应速度提升^[15-17]。2017 年, Zheng 等^[18]用 PbS 量子

点修饰了 ZnO 微米线, 将上升时间减少到 9 s, 下降时间减少到 2 s。由此可见, 通过量子点修饰 ZnO, 可以在一定程度上提升 ZnO 探测器的响应速度。而 CdSe 量子点具有带隙可调、电子输运可控、能带结构匹配和制备工艺简单等优点, CdSe 与 ZnO 结合不仅可以提升载流子分离效率, 还可以增加 ZnO 微米线对光的吸收, 因此 CdSe 量子点是用于提升 ZnO 探测器性能的理想材料^[19-20]。

本文采用化学气相沉积法生长了 ZnO 微米线, 通过在其表面修饰化学合成的 CdSe 量子点, 获得了快速响应的紫外光电探测器。CdSe 与 ZnO 之间形成的 II 型能带结构以及 CdSe 量子点对 ZnO 的表面钝化作用有效抑制了 ZnO 表面态的影响, 提高了器件的响应速度和响应度。相比于纯的 ZnO 微米线光电探测器, CdSe 量子点修饰后, ZnO 探测器的上升和下降速度分别提高了 8 倍和 4 倍, 同时响应度也增加了 3 倍以上。为了确定 CdSe 量子点和 ZnO 微米线之间的载流子输运机制, 对热退火处理后的材料进行温度相关的电流-电压特性测试。结果显示, 随着温度的升高, 退火后的材料具有更高的光电流和更快的载流子输运特性^[21-23]。这些结果证实了 CdSe 量子点对 ZnO 微米线的表面修饰作用是提高 ZnO 光电探测器性能的关键。

收稿日期: 2021-09-28; 修回日期: 2021-10-30; 录用日期: 2021-12-06

基金项目: 国家自然科学基金(62074018, 61904017, 12074045)、吉林省科技发展项目(20200301052RQ)、吉林省教育厅项目(JJKH20200763KJ)

通信作者: *wccwss@foxmail.com; **zpweicust@126.com

2 实验原理

将 0.79 g 硒粉加入到 4.5 g 三辛基膦(TOP)中,随后将混合物在 Ar 气氛下加热至 150 °C 以制备 TOP-Se 溶液。在 Ar 气氛下,将 CdO 加热溶解在硬脂酸中,待到 CdO 溶解后,将溶液冷却至室温。将 8 g 氧化三辛基膦(TOPO)和 12 g 1-十七烷基十八胺(HDA)加入到 CdO 溶液中,并将混合物加热至 150 °C。在该温度下,将 4 mL TOP-Se 溶液快速注入混合溶液中开始成核。首先将腔室温度控制在 120 °C,然后温度以均匀的梯度升高至 150 °C,持续 60 min (0.5 °C/min)^[24-25]。

采用化学气相沉积法合成 ZnO 微米线。将 0.5 g ZnO 粉末和 0.5 g 石墨粉充分研磨 2 h。将研磨好的粉末放入石英舟内,并将带有 ZnO 籽晶的硅衬底置于石英舟上方。将混合物升至 1050 °C (20 °C/min),然后在 1050 °C 下保持半小时。沉积完成后,将样品自然冷却至室温。在沉积过程中,分别通 Ar 和 O₂ 作为载气,流速分别为 120 mL/min 和 2 mL/min。

将分散在甲苯中的 CdSe 量子点滴加到 ZnO 微米线表面,制备 CdSe 量子点修饰的 ZnO 微米线。在 ZnO 微米线两端固定 In 电极以制备探测器,两个电极的间距为 0.4 cm,有效探测面积为 0.067 mm²。分别用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对量子点修饰

前后的 ZnO 微米线的形貌进行表征,用紫外-可见分光光度计和荧光光谱仪表征 ZnO 和 CdSe 量子点的吸收和发光性质。采用紫外可见光响应系统表征了 ZnO 微米线探测器的响应性能。

3 结果与讨论

图 1(a)为单根 ZnO 微米线(MW)的扫描电镜图像,可以看出 ZnO 微米线为典型的六方结构,直径大约为 16.75 μm。图 1(a)中的插图为 ZnO 微米线的光致发光光谱,可以看出,376 nm 处存在一个明显的 ZnO 近带边发射峰,同时在 550 nm 处存在一个宽的发光峰,该峰来自于 ZnO 中的氧空位缺陷^[26]。为了表征 ZnO 微米线探测器的光响应性能,分别测量了 ZnO 微米线在黑暗和不同强度紫外光(波长 λ=360 nm)照射下的伏安特性曲线,如图 1(b)所示,在黑暗条件下,施加 1 V 电压时电流为 0.8 μA;在 0.068 mW/cm² 功率密度(P_d)的光照射时,电流增加至 1.75 μA;随着激光强度的继续增加,光电流略微增加。图 1(c)为在 0.5 V 偏压下测量的 ZnO 光电探测器的全谱光响应曲线,当激发光波长小于 400 nm 时,存在较强的响应峰,该峰值位置对应于 ZnO 的禁带宽度。同时,当激发波长大于 400 nm 时,光谱响应存在略微上升的趋势,这是由 ZnO 本征缺陷吸收引起的^[27-29]。图 1(d)为 ZnO 微米线光电探测器在 1 V 偏压下的光开

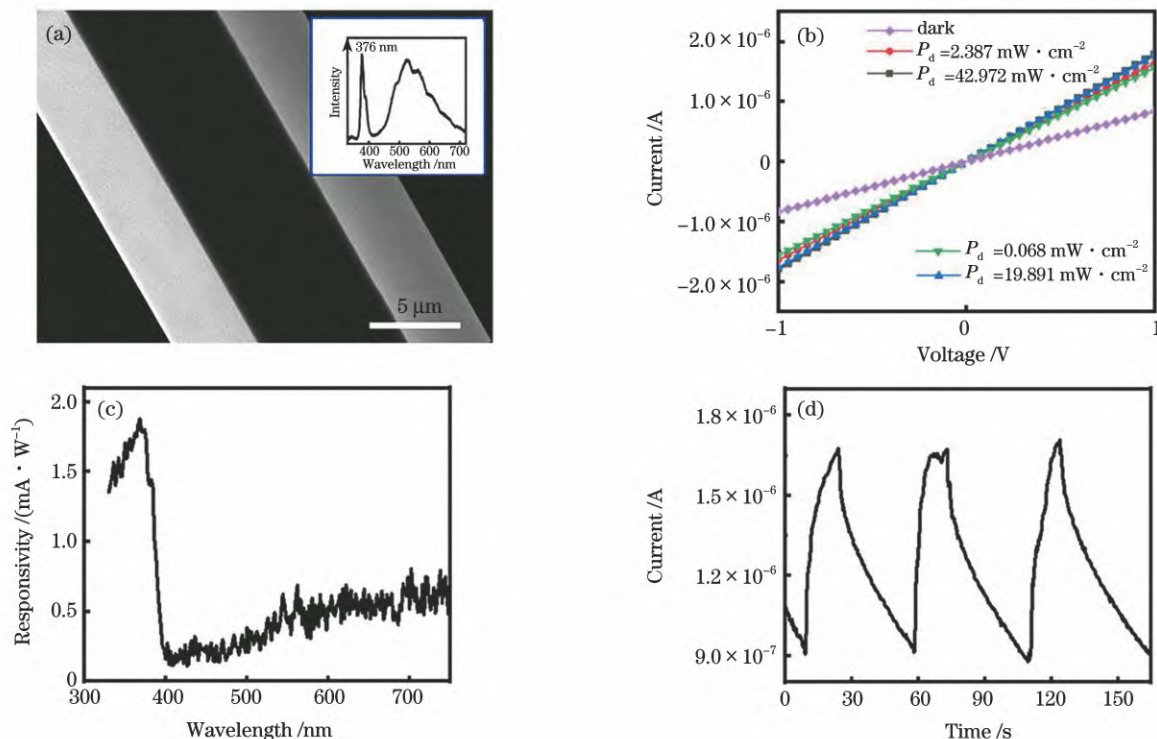


图 1 ZnO 微米线的形貌和光电性能表征。(a) ZnO 微米线的扫描电镜图像,插图为 ZnO 微米线的光致发光光谱;

(b) ZnO 微米线的伏安特性曲线;(c) ZnO 微米线的全光谱响应;(d) ZnO 微米线光探测器的电流-时间曲线

Fig. 1 Characterization of morphology and photoelectric properties of ZnO microwires. (a) SEM image of ZnO MWs with photoluminescence spectrum of ZnO MW shown in insert; (b) voltage-current characteristic curves of ZnO MW; (c) full spectral response of ZnO MW; (d) current-time characteristic curve of ZnO MW photodetector

关特性,可以看出,ZnO 微米线具有良好的光开关特性,同时也发现其上升下降时间较长。这是由于 ZnO 微米线的表面态捕获氧分子,当光激发 ZnO 产生电子空穴对之后,空穴迁移到表面,被表面态捕获并释放表面的氧分子。随着光照时间的增加,未成对的电子逐渐积累,直到氧的解吸和再吸收达到平衡,光电流才会逐渐增加。在这个过程中,氧的吸附和解吸过程缓慢,同时 ZnO 表面的缺陷也阻碍了电子的传输。这些因素共同影响了 ZnO 微米线光电探测器的光响应速度^[30-31]。

为了表征 CdSe 量子点的光学特性,分别测量了 CdSe 量子点光致发光光谱和紫外-可见光吸收光谱,结果如图 2(a)所示。在吸收光谱上,观察到位于 532 nm 处的第一激子吸收峰。而在发射光谱上,发光峰位于 542 nm 处,与吸收峰相比具有明显的红移,这是典型的斯托克斯位移。此外,CdSe 量子点还具有较强的发光强度和窄的半峰全宽,这表明所合成的 CdSe 量子点尺寸均匀,并具有高的量子产率。图 2(b)为 CdSe 量子点修饰的 ZnO 微米线的透射电镜图像,可以看出 CdSe 量子点均匀地附着在 ZnO 微米线表面。插图为局部放大的透射电镜图像。从局部放大 TEM

图像中可以观察到,在 ZnO 微米线表面形成了一层细小均匀的 CdSe 纳米颗粒,平均大小约为 11.5 nm。表明 CdSe 量子点已经紧密结合到 ZnO 微米线表面,在 ZnO 微米线表面形成了良好的异质结构。图 2(c)为 CdSe 量子点修饰前后 ZnO 微米线的光致发光光谱,CdSe 量子点修饰后,除了 376 nm 处 ZnO 微米线的带边发射之外,在 542 nm 处观察到了 CdSe 的发光,同时 ZnO 近带边的发光减弱,这是 CdSe 与 ZnO 形成了异质结,电子向 CdSe 中转移并复合所引起的^[32]。图 2(d)为有无 CdSe 量子点修饰的 ZnO 微米线的光暗伏安特性曲线,与 ZnO 相比,CdSe 量子点修饰之后,ZnO 微米线的光暗电流都显著增加。这是由于 CdSe 和 ZnO 构成 II 型能带结构,在界面处产生了内建电场。在内建电场的作用下,电子向 ZnO 微米线表面的迁移和空穴向 CdSe 量子点的迁移加快了载流子的分离^[33]。光生载流子的快速分离使电子和空穴的寿命增加,从而导致光电流的增加。同时,CdSe 量子点包覆也可以增强探测器对光的吸收,使探测器的光电流显著增加。通过实验数据对比可以看出,CdSe 量子点使 ZnO 光电探测器的光电流提高了 2.4 倍。

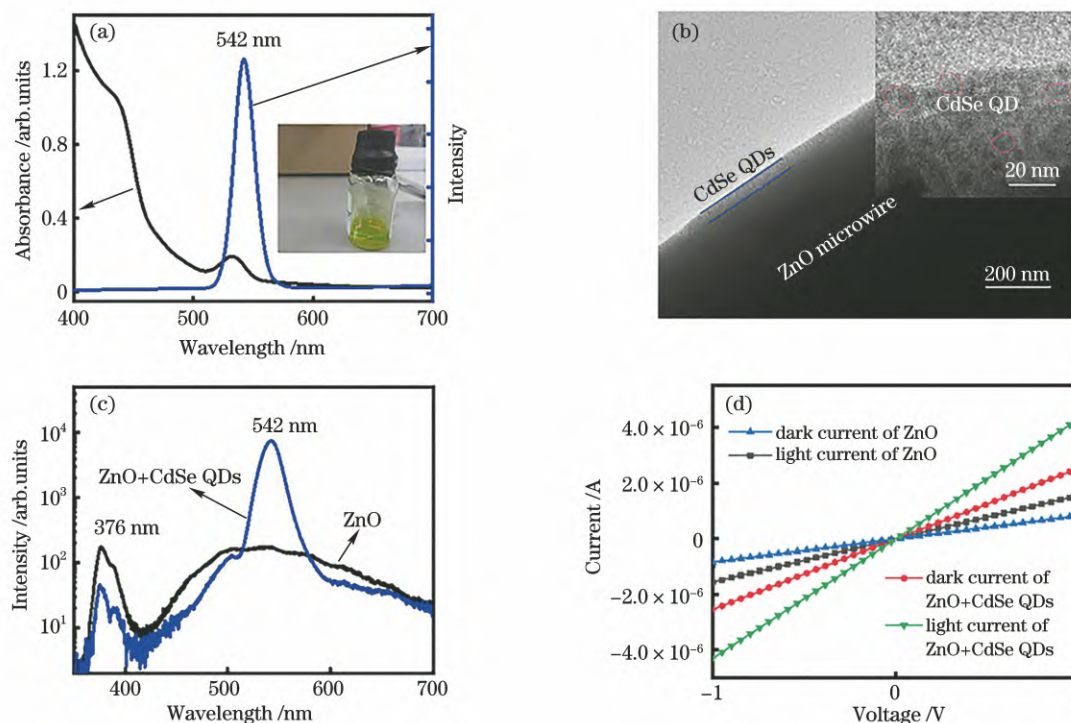


图 2 CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线的形貌和发光特性表征。(a) CdSe 量子点的光致发光和吸收光谱,插图是 CdSe 量子点实物图像;(b) CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线的透射电镜图像,插图是局部放大的透射电镜图像;(c) ZnO 微米线和 CdSe 量子点修饰的 ZnO 微米线的光致发光光谱的对比;(d) 有无 CdSe 量子点修饰的 ZnO 微米线光暗电流的对比

Fig. 2 Characterization of morphology and luminescence characteristics of ZnO MWs modified by CdSe quantum dots. (a) Photoluminescence and absorbance spectra of CdSe QDs with physical picture of CdSe QDs shown in insert; (b) TEM image of CdSe QDs modified ZnO MW with partial enlargement shown in inset; (c) comparison of photoluminescence spectra of ZnO MW and CdSe QDs modified ZnO MW; (d) comparison of light and dark currents of ZnO MW and CdSe QDs modified ZnO MW

图 3(a)为 CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线光电探测器在不同功率紫外光照射下($\lambda = 360$ nm)的伏安特

性曲线,可以看出,光电流随着激光功率密度的增加而增加。这是由于激光功率的增加使 ZnO 产生了更多

的光生载流子,载流子通过 II 型能带结构快速分离而转化为光电流。当激光功率密度进一步增加时,光电流趋于饱和而不再增加,这是由于高功率密度条件下,光生载流子数量达到饱和,同时电子空穴复合效率增加,光电流趋于稳定。图 3(b) 为不同功率激光照射下, CdSe 量子点修饰前后 ZnO 微米线光电探测器的响应度对比, CdSe 量子点修饰后,探测器在不同功率密度下的响应度均有明显提高,且随着激光器功率密度的增加而逐渐下降。图 3(c) 为 CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线光电探测器在 0.5 V 偏压下的光谱响应曲线,其响应峰值位于 370 nm 处,与纯 ZnO 微米线的响

应峰位置相同,最大响应度达到 10.5 mA/W,较纯 ZnO 探测器(1.8 mA/W)提高了近 6 倍。图 3(c)插图从能带的角度揭示了 CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线后电子空穴对快速分离的工作机理,其中 h 为普朗克常数, ν 为入射光子频率。在入射光的激发下,光诱导电子首先从价带被激发到导带,然后在内建电场的作用下,电子向 ZnO 微米线表面迁移,空穴向 CdSe 量子点的迁移加快了光生载流子的分离。CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线光电探测器的光开关特性曲线如图 3(d) 所示,量子点修饰之后,探测器的光开关仍然表现出良好的重复性,同时上升下降时间较 ZnO 微米线探测器明显缩短。

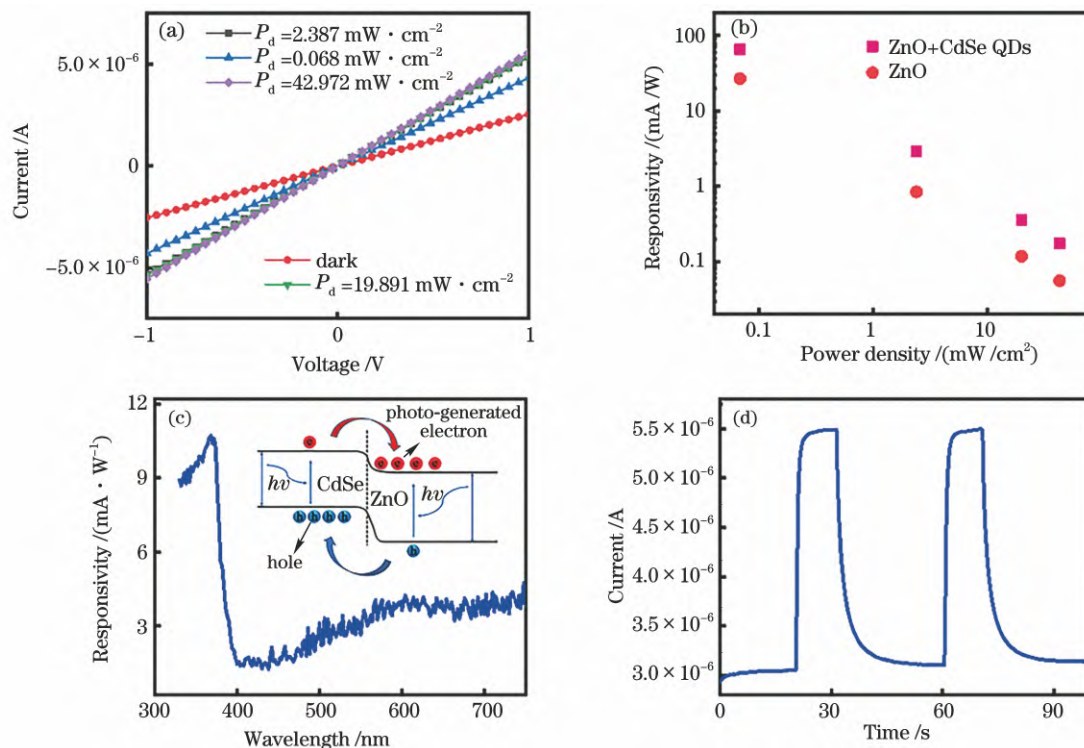


图 3 CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线光电性能表征。(a) CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线光电探测器在不同功率激光照射下的电流-电压曲线;(b) ZnO 微米线和 CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线在不同功率激光照射下的响应度对比;(c) CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线在 0.5 V 下的光谱响应曲线,插图从能带的角度揭示了 CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线后电子空穴对快速分离的工作机理;(d) CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线的电流-时间曲线

Fig. 3 Characterization of photoelectric properties of ZnO MWs modified by CdSe quantum dots. (a) Current-voltage curves of CdSe QDs modified ZnO MW photodetector under different power densities; (b) responsivity comparison of ZnO MWs and CdSe QDs modified ZnO MW under different laser powers; (c) spectral response curve of CdSe QDs modified ZnO MW at 0.5 V with rapid separation mechanism of CdSe QDs modified ZnO MW shown in inset; (d) current-time characteristic curve of CdSe QDs modified ZnO MW

上升时间是指电流从最大值的 10% 增加到 90% 所用的时间,下降时间是指电流从最大值的 90% 下降到 10% 所用的时间。从图 4 中可以看出, ZnO 微米线光电探测器的上升时间(τ_{rise})为 11.4 s,下降时间(τ_{decay})为 28.6 s;而 CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线光电探测器的上升时间仅为 1.4 s,下降时间为 6.8 s。响应时间明显缩短主要有两方面原因。首先, ZnO 和 CdSe 形成了 II 型能带结构,如图 3(c) 的插图所示。在光照条件下,电子向 ZnO 微米线表面迁移,空穴向 CdSe 量子点迁移,实现电子空穴对的快速分离。其

次,由于表面钝化作用, ZnO 表面吸附的氧含量降低,光生载流子和 ZnO 表面吸附氧分子的相互作用被最小化。因此, CdSe 量子点的修饰对提高 ZnO 微米线光电探测器的响应速度起到了重要作用。

为了研究退火对 CdSe 量子点修饰的 ZnO 微米线光电性能的影响,将 CdSe 量子点修饰的 ZnO 微米线在 Ar 气氛下 600 °C 退火 30 min。图 5 为退火前后 CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线光电探测器的光暗电流随温度的变化。可以看出,在退火前材料的光暗电流较低且随着温度的升高而逐渐上升。这是由于受

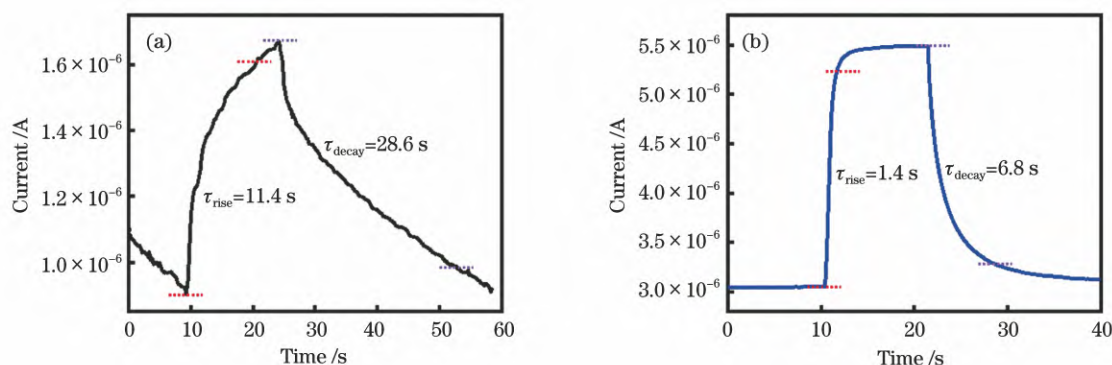


图4 ZnO 微米线和 CdSe 量子点修饰的 ZnO 微米线的光开关时间的对比。(a) ZnO; (b) ZnO+CdSe QDs

Fig. 4 Comparison of rise and decay time of ZnO MW and CdSe QDs modified ZnO MW. (a) ZnO; (b) ZnO+CdSe QDs

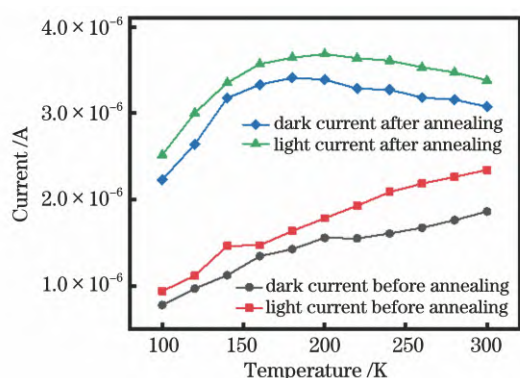


图5 退火前后 CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线光电探测器的光和暗电流的温度依赖性

Fig. 5 Temperature dependences of light and dark currents of CdSe QDs modified ZnO MW photodetector before and after annealing

ZnO 表面态的影响, ZnO 表面吸附的氧分子会从 ZnO 中捕获自由电子, 使 ZnO 的光暗电流显著降低。当温度升高时, ZnO 表面吸附的氧分子获得能量, 从 ZnO 表面解吸并释放自由电子, 使光电流逐渐上升。退火后, ZnO 的光电流显著增大, 且当温度升高时光电流快速上升, 在 150 K 达到饱和。退火进一步降低了 ZnO 表面态的影响, 显著改善了 ZnO 的表面能带弯曲以及表面态对光生载流子的捕获作用, 同时在退火过程中会使 CdSe 量子点表面的有机配体溶解。这两个过程都能够显著促进光生载流子的分离和运输。因此在退火后能够获得更高的光电响应以及更快的响应速度, 并且随着温度的升高, 载流子在 150 K 就能够达到饱和^[34-35]。

4 结 论

在化学气相沉积法制备 ZnO 微米线和热注入法制备 CdSe 量子点的基础上, 研究了 CdSe 量子点对 ZnO 微米线光电探测器性能的影响。ZnO 和 CdSe 之间的内建电场促进了光生电子空穴对的分离, 使光电流显著增加。在 1 V 偏压下, 光电流从 1.59×10^{-6} A 增加到 4.3×10^{-6} A。同时, 由于 II 型能带结构和表面钝化的影响, CdSe 量子点修饰 ZnO 微米线光电探

测器的上升时间从 11.4 s 下降到 1.4 s, 下降时间从 28.6 s 下降到 6.8 s。最后, 对材料进行热退火处理能够获得更强的光电响应和更快的光响应速度。进一步证实了 CdSe 量子点对 ZnO 光电性能的影响。综上所述, CdSe 量子点的表面修饰为制备具有高速光电响应的 ZnO 微米线光电探测器提供了一种有效的方法。

参 考 文 献

- [1] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. Science, 2001, 292(5523): 1897-1899.
- [2] Soci C, Zhang A, Xiang B, et al. ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain[J]. Nano Letters, 2007, 7(4): 1003-1009.
- [3] Chen M W, Retamal J R D, Chen C Y, et al. Photocarrier relaxation behavior of a single ZnO nanowire UV photodetector; effect of surface band bending[J]. IEEE Electron Device Letters, 2012, 33(3): 411-413.
- [4] Zhan Z Y, Xu L P, An J N, et al. Direct catalyst-free chemical vapor deposition of ZnO nanowire array UV photodetectors with enhanced photoresponse speed [J]. Advanced Engineering Materials, 2017, 19(8): 1700101.
- [5] 王江, 罗林保. 基于氧化镓日盲紫外光电探测器的研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(11): 1100001.
Wang J, Luo L B. Advances in Ga₂O₃-based solar-blind ultraviolet photodetectors[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(11): 1100001.
- [6] Yan D H, Zhang W R, Cen J J, et al. Near band edge photoluminescence of ZnO nanowires; optimization via surface engineering [J]. Applied Physics Letters, 2017, 111 (23): 231901.
- [7] Li G D, Meng L X, Zhu X F, et al. Clarifying the high on/off ratio mechanism of nanowire UV photodetector by characterizing surface barrier height[J]. Nanoscale, 2018, 10(5): 2242-2248.
- [8] Butanovs E, Vlassov S, Kuzmin A, et al. Fast-response single-nanowire photodetector based on ZnO/WS₂ core/shell heterostructures [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(16): 13869-13876.
- [9] Fu X W, Liao Z M, Zhou Y B, et al. Graphene/ZnO nanowire/graphene vertical structure based fast-response ultraviolet photodetector[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(22): 223114.
- [10] Li W, Dai M J, Hu Y X, et al. Synchronous enhancement for responsivity and response speed in In₂Se₃ photodetector modulated by piezoresistive effect[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(50): 47098-47105.
- [11] Zhao Y F, Zhang M, Yang L Y, et al. Ultraviolet photodetector based on NaTaO₃/ZnO composite with enhanced photoelectric

- performance[J]. Optoelectronics Letters, 2021, 17(2): 75-79.
- [12] Liu K W, Sakurai M, Liao M Y, et al. Giant improvement of the performance of ZnO nanowire photodetectors by Au nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(46): 19835-19839.
- [13] Yang Q, Guo X, Wang W H, et al. Enhancing sensitivity of a single ZnO micro-/ nanowire photodetector by piezo-phototronic effect[J]. ACS Nano, 2010, 4(10): 6285-6291.
- [14] Wang X, Liu K W, Chen X, et al. Highly wavelength-selective enhancement of responsivity in Ag nanoparticle-modified ZnO UV photodetector[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(6): 5574-5579.
- [15] Li L, Yang S M, Jing W X, et al. Enhanced photocurrent gain by CdTe quantum dot modified ZnO nanowire[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2015, 232: 292-298.
- [16] Kim H, Jeong H, An T K, et al. Hybrid-type quantum-dot cosensitized ZnO nanowire solar cell with enhanced visible-light harvesting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(2): 268-275.
- [17] Dhar S, Majumder T, Mondal S P. Graphene quantum dot-sensitized ZnO nanorod/polymer Schottky junction UV detector with superior external quantum efficiency, detectivity, and responsivity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(46): 31822-31831.
- [18] Zheng Z, Gan L, Zhang J B, et al. An enhanced UV-vis-NIR and flexible photodetector based on electrospun ZnO nanowire array/PbS quantum dots film heterostructure[J]. Advanced Science, 2017, 4(3): 1600316.
- [19] Zheng K B, Židek K, Abdellah M, et al. Fast monolayer adsorption and slow energy transfer in CdSe quantum dot sensitized ZnO nanowires[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(29): 5919-5925.
- [20] Wang L, Han J, Wu Y J, et al. Conductive polymer nanolayer modified one-dimensional ZnO/CdSe photoanode with enhanced photoelectrochemical properties by *in situ* ions exchange method[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 710-718.
- [21] Zhang J Y, Xu J L, Chen T, et al. Toward broadband imaging: surface-engineered PbS quantum dot/perovskite composite integrated ultrasensitive photodetectors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(47): 44430-44437.
- [22] Mi L F, Yu Y Q, Wang H, et al. Ultrasensitive PbS-quantum-dot photodetectors for visible-near-infrared light through surface atomic-ligand exchange[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2015, 32(12): 1102-1109.
- [23] Fan Z Y, Chang P C, Lu J G, et al. Photoluminescence and polarized photodetection of single ZnO nanowires[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(25): 6128-6130.
- [24] de Mello Donegá C, Hickey S G, Wuister S F, et al. Single-step synthesis to control the photoluminescence quantum yield and size dispersion of CdSe nanocrystals[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(2): 489-496.
- [25] Zlateva G, Zhelev Z, Bakalova R, et al. Precise size control and synchronized synthesis of six colors of CdSe quantum dots in a slow-increasing temperature gradient[J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(16): 6212-6214.
- [26] Liu J S, Shan C X, Li B H, et al. High responsivity ultraviolet photodetector realized via a carrier-trapping process[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(25): 251102.
- [27] Kaftelen H, Ocakoglu K, Thomann R, et al. EPR and photoluminescence spectroscopy studies on the defect structure of ZnO nanocrystals[J]. Physical Review B, 2012, 86: 014113.
- [28] Janotti A, van de Walle C G. Oxygen vacancies in ZnO[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(12): 122102.
- [29] 段雨晗, 丛明煜, 蒋大勇, 等. 电压调制 ZnO 紫外探测器光响应截止波长的研究[J]. 光学学报, 2020, 40(20): 2004001.
- Duan Y H, Cong M Y, Jiang D Y, et al. Spectral response cutoff wavelength of ZnO ultraviolet photodetector modulated by bias voltage[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(20): 2004001.
- [30] Saroj R K, Deb S, Dhar S. n-ZnO/p-GaN heterojunction ultraviolet (UV) photo detectors with high responsivity and fast response time grown by chemical vapor deposition technique[J]. Semiconductor Science and Technology, 2018, 33(12): 125012.
- [31] Zhang L F, Wan P, Xu T, et al. Flexible ultraviolet photodetector based on single ZnO microwire/polyaniline heterojunctions[J]. Optics Express, 2021, 29(12): 19202-19213.
- [32] Zeng T W, Liu I S, Huang K T, et al. Effects of bifunctional linker on the optical properties of ZnO nanocolumn-linker-CdSe quantum dots heterostructure[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 358(2): 323-328.
- [33] 陈红云, 鲁玉, 李辰, 等. 多层 PtSe₂/TiO₂ 纳米棒肖特基结紫外光电探测器[J]. 光学学报, 2020, 40(20): 2025001.
- Chen H Y, Lu Y, Li C, et al. Multilayer PtSe₂/TiO₂ NRs Schottky junction for UV photodetector[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(20): 2025001.
- [34] Gu P, Zhu X H, Yang D Y. Effect of annealing temperature on the performance of photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO thin films[J]. Applied Physics A, 2019, 125(1): 50.
- [35] Qiu X F, Chen L, Gong H B, et al. The influence of annealing temperature on the interface and photovoltaic properties of CdS/CdSe quantum dots sensitized ZnO nanorods solar cells[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 430: 200-206.

Quantum Dots Modified ZnO Based Fast-Speed Response Ultraviolet Photodetector

Sun Liqi¹, Wang Dengkui^{1*}, Fang Dan¹, Fang Xuan¹, Zhang Zhenzhong², Yang Dan¹, Chu Xueying³, Li Chaoqun³, Wei Zhipeng^{1**}

¹ State Key Laboratory of High Power Semiconductor Lasers, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China;

² State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, Jilin, China;

³ School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China

Abstract

Object Zinc oxide has attracted extensive interests in the ultraviolet photo-detection field owing to its outstanding

optoelectronic properties. In recent years, the ZnO based photodetectors have achieved a fast response speed by different methods. In this work, we develop a simple method to achieve the simultaneous improvement in both response speed and responsivity by CdSe quantum dots (QDs) modified ZnO microwires (MWs). Due to the built in electric field formed between ZnO and CdSe accelerates the separation of photogenerated electron-hole pairs and significantly increases the photocurrent. At the same time, ZnO and CdSe form a type-II band structure, which can accelerate the carrier transport, resulting in a significant reduction in response time. Furthermore, with the increase of temperature, the carriers trapped by ZnO surface states escape from the surface trap states, which reduces the influence of surface states, improves response speed, and has been confirmed by the temperature-dependent current-voltage curves. As a result, the CdSe QDs modified ZnO MWs photodetector exhibits a rise time of 1.4 s, almost one order of magnitude smaller than that of the ZnO photodetector. These excellent optoelectronic properties demonstrate that the modification in the CdSe QDs modified ZnO MWs photodetector is a promising way to achieve fast response.

Methods In this study, we prepare the CdSe QDs modified ZnO MWs photodetectors. First, the ZnO MWs are grown by chemical vapor deposition at 1050 °C in Ar and O₂ atmospheres, and the CdSe quantum dots are prepared by the hydrothermal method. Then, the CdSe quantum dots dispersed in toluene are added to the surface of ZnO MWs to prepare the CdSe QDs modified ZnO MWs. An electrode is prepared at both ends of the ZnO MWs to form a photodetector. Finally, the morphologies of the CdSe modified ZnO MWs and the pure ZnO MWs are characterized by scanning electron microscope. The absorption and luminescence properties of CdSe QDs modified ZnO MWs are characterized by the ultraviolet-visible (UV-Vis) and fluorescence spectrometers. The photo-response performance of the ZnO MWs photodetector is characterized by the UV-Vis response system.

Results and Discussions The prepared CdSe QDs modified ZnO MWs have excellent photoelectric properties, the photo-response is increased by 3 times, and the rise time and fall time are reduced to 1.4 s and 6.8 s, respectively. A type II band structure is formed between CdSe QDs and ZnO MWs, and a built-in electric field is generated at the interface. Under the action of the built-in electric field, the electrons migrate to the surface of ZnO MWs, and the holes migrate to the CdSe QDs, meaning that the separation of carriers speeds up. The rapid separation of photogenerated carriers increases the lifetimes of electrons and holes, resulting in the increase of photocurrent. At the same time, the CdSe QDs modified ZnO MWs can also enhance light absorption of the detector and significantly increase the photocurrent of the detector (Fig. 3). The type II band structure between ZnO MWs and CdSe QDs also improves the photo-response of the material. Meanwhile, due to the passivation effect of CdSe QDs on the surface of ZnO MWs, the oxygen content adsorbed on the surface of ZnO MWs is reduced, and the interaction between photogenerated carriers and oxygen molecules adsorbed on the ZnO surface is minimized (Fig. 5). Under the combined action of these two factors, the light response speed of the material is significantly shortened.

Conclusions We have demonstrated a fast speed ultraviolet photodetector based on CdSe QDs modified ZnO MWs. The built-in electric field between ZnO and CdSe promotes the separation of photogenerated electron-hole pairs, which makes photocurrent increase significantly from 1.59×10^{-6} A to 4.3×10^{-6} A at 1 V bias. Meanwhile, due to the influence of the type-II band structure and surface passivation, the rise time of CdSe QDs modified ZnO MW photodetector decreases from 11.4 s to 1.4 s, and the fall time decreases from 28.6 s to 6.8 s. Finally, after thermal annealing, the materials show high photocurrent and a fast carrier separation rate. The effect of CdSe QDs on the photoelectric properties of ZnO is further confirmed. This work provides an efficient method for the fabrication of ZnO MW photodetectors with a fast photoelectric response.

Key words materials; photodetector; ZnO microwires; CdSe quantum dots; surface state