

文章编号:1000-5862(2019)06-0582-05

三硒化二锑纳米线的尺寸依赖性光电导研究

朱伟林 张文昊 钟子平 廖良欣 夏治洋 李钦亮*

(江西省微纳材料与传感器件重点实验室 江西师范大学物理与通信电子学院 江西 南昌 330022)

摘要:利用气-液-固(VLS)生长机理合成出高质量的单晶三硒化二锑(In_2Se_3)纳米线,所合成的 In_2Se_3 纳米线的直径分布在20~200 nm范围内,长度为几十微米.采用标准的微纳加工工艺,成功构建了基于单根 In_2Se_3 纳米线的器件,其器件结构为电阻型结构.经过对一系列具有不同直径大小的 In_2Se_3 纳米器件的光电导性能研究,该类器件的光电导性能表现出明显的尺寸依赖性,为构建基于 In_2Se_3 纳米线的高效光探测器提供了关键的实验和理论依据.

关键词: In_2Se_3 纳米线; 光电导; 尺寸效应

中图分类号:O 484 文献标志码:A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2019.06.05

0 引言

纳米线和纳米棒等纳米结构材料由于其优异的物理、化学性能,已成为材料研究的热点.目前,通过化学或物理方法大量新奇的纳米材料已经被成功合成.特别是基于气-液-固(VLS)生长机理化学气相沉积法,它被广泛应用于低维纳米结构材料的合成^[1].越来越多的半导体纳米线已被实验证实可通过这种生长机制大批量合成,如硅(Si)纳米线、氮化镓(GaN)纳米线^[2-3]和碳化硅(SiC)纳米线^[4].

In_2Se_3 是一种具有窄直接带系的 n 型III~VI族2元化合物半导体,具有独特的晶体结构和物理特性. In_2Se_3 受到了广泛关注,其在存储器、光电探测器件和热电器件等不同领域中均有着广泛研究^[5-7].自2006年Sun Xuhui等^[8]首次合成了单晶 In_2Se_3 纳米线之后,Zhai Tianyou等^[9-10]合成了不同形貌的纳米结构,发现 In_2Se_3 纳米线具有优异的光响应性能.2011年,孙旭辉课题组^[11]构建了基于单根 In_2Se_3 纳米线的高质量光探测器件,再次证明其具有十分优越的光电应用前景.但针对 In_2Se_3 纳米线直径对其器件光电导性能的影响方面的研究还不够深入.本文利用气-液-固(VLS)生长机理合成出高质量单晶三硒化二锑(In_2Se_3)纳米线,通过对合成产

物的形貌和化学成分分析,结果表明所合成的 In_2Se_3 纳米线的直径分布在20~200 nm范围内,长度约为几十微米.采用标准的微纳加工工艺,结合所设计的电阻型器件结构,构建出基于单根 In_2Se_3 纳米线的纳米器件.通过研究一系列具有不同直径大小的 In_2Se_3 纳米器件的光电导性能,发现该类器件的光电导性能具有明显的尺寸依赖性,为构建高效 In_2Se_3 纳米线光探测器提供重要的实验和理论依据.

1 材料合成与表征

合成 In_2Se_3 纳米线的方法已有不少报道^[11].总之, In_2Se_3 纳米线的合成使用高温真空管式炉系统, In_2Se_3 粉末(99.999%,Aldrich)作为源材料放置在石英玻璃管的中央处,温度设置为940℃,作为生长基底的硅基片放置在石英玻璃管的下游,其温度范围为590~680℃,同时,其表面蒸镀有1层厚度约为1 nm的金(Au)纳米薄膜作为催化剂.在 In_2Se_3 纳米线生长过程中,使用混有体积分数为5%的氢气的高纯氩气作为载气.合成结束后,通过扫描电子显微镜(SEM,FEI Quanta 200F)来观察所合成产物的形态与微观结构,并使用配备能量色散X-射线光谱仪(EDS)的透射电子显微镜(TEM,FEI Quanta FRG 200F,operated at 200 kV)对单根 In_2Se_3 纳米线

收稿日期:2019-07-20

基金项目:国家自然科学基金(61664005)和江西省自然科学基金(20161BAB211012,20181BAB201014)资助项目.

通信作者:李钦亮(1986-),男,江西南昌人,讲师,博士,主要从事半导体纳米材料光电性能的教学与研究工作. E-mail:

liqinliang@jxnu.edu.cn

的化学成分进行系统分析.

图 1 为 In_2Se_3 纳米线在管式炉中生长装置示意图,以及不同生长温区所对应产物的 SEM 图片.实验中所用硅片基底表面蒸镀有 1 层厚度为 1 nm 的 Au 纳米薄膜,硅片放置在管中带有标记 I、II 和 III 的下游处.在 3 种不同温度区中合成的 In_2Se_3 纳米线的 SEM 图如图 1 所示,实验中测得 I、II 和 III 区的温度范围分别是 $650 \sim 680\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $620 \sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $590 \sim$

$620\text{ }^\circ\text{C}$. 经过多次重复实验,结合从不同温区上测得 In_2Se_3 纳米线直径的统计数据,实验发现不同生长温度将导致 In_2Se_3 纳米线的直径粗细不同.在 I、II 和 III 区处,测得纳米线的直径分别为 $100 \sim 200\text{ nm}$ 、 $40 \sim 100\text{ nm}$ 和 $5 \sim 40\text{ nm}$,而且从高温的 I 区到低温的 III 区,所合成的纳米线密度也是随着温度逐渐减小的.可见,合成过程中的生长温度是调控 In_2Se_3 纳米线直径的一个重要参数.

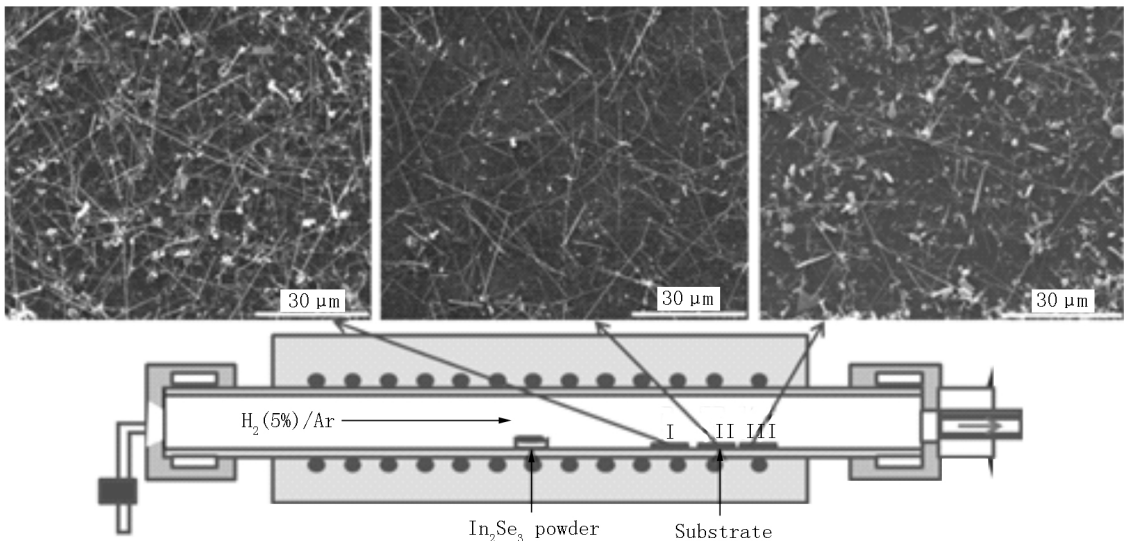


图 1 In_2Se_3 纳米线合成的装置示意图

用 TEM 和 SAED 对 In_2Se_3 纳米线的化学成分和晶体结构进行研究.图 2 是单根 In_2Se_3 纳米线的 TEM 图,从图 2 可清晰看到 1 颗较大的金纳米颗粒在纳米线的顶端,这进一步证实了它的 VLS 生长机理.图 3 为纳米线的高分辨 TEM 图,晶格距离为 0.35 nm 与 α 相六方晶系 In_2Se_3 纳米线的面间距 $(10\bar{1}0)$ 相符合.其 SAED 图(见图 3 的插图)的电子衍射光斑清晰可见,这证实了 In_2Se_3 纳米线具有优越的单晶结构. In_2Se_3 纳米线的生长方向是 $[11\bar{2}0]$.图 4 显示的是纳米线的化学成分,从 EDS 能谱可看出 In 和 Se 的原子比约为 2:3.此外,采用 UV-VIS 分

光光度计对 In_2Se_3 纳米线的光学吸收特性进行了测量.图 5 表明 In_2Se_3 纳米线在紫外光和整个可见光波段处均有吸收,其宽的光波吸收预示着 In_2Se_3 纳米线在光电探测领域中有巨大的潜在应用价值.

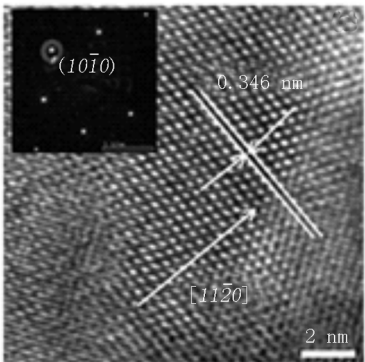


图 3 In_2Se_3 纳米线的 HR-TEM 图像,插图是 In_2Se_3 纳米线的 SAED 图

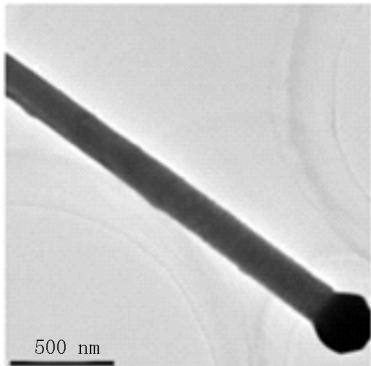


图 2 In_2Se_3 纳米线的 TEM 图像

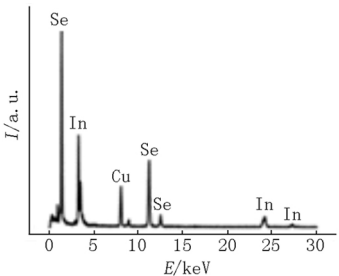
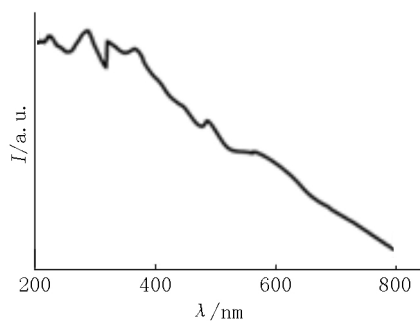
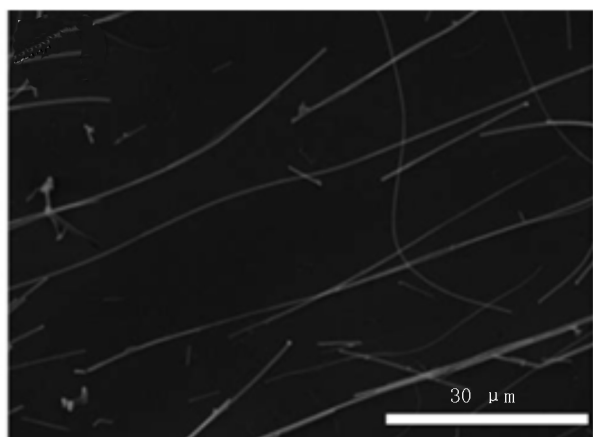


图 4 In_2Se_3 纳米线的 EDS 能谱

图5 In_2Se_3 纳米线的吸收光谱

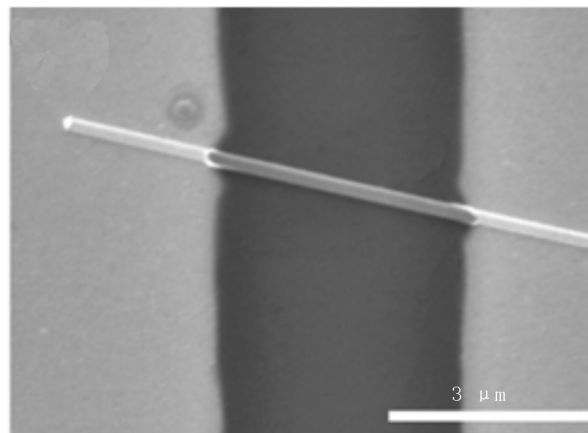
2 器件制备

利用静电吸附的方法可将 In_2Se_3 纳米线有序地分布在 $\text{Si}/200\text{ nm SiO}_2$ 基底上: 首先将长有大量 In_2Se_3 纳米线的硅基底粘贴固定在平板上, 然后利用标准的 SiO_2 基底清洗流程将 $\text{Si}/200\text{ nm SiO}_2$ 基片清洗干净, 使其光滑面悬靠在硅基底上方, 最后自左向右轻轻地拖动该基片, 通过扫描电镜或者光学显微镜可观察到纳米线的分散比较均匀, 且具有明确的分布方向. 在实际操作中, 若发现 $\text{Si}/200\text{ nm SiO}_2$ 基片上所分散的纳米线密度仍然较大, 则可将此基片作为再次擦涂的基片粘贴在平板上, 挑选全新洁净的 $\text{Si}/200\text{ nm SiO}_2$ 基片重复上述流程, 直至符合单根纳米线器件电极的间隔需求. 图6为经多次静电吸附擦涂后所得 $\text{Si}/200\text{ nm SiO}_2$ 基片表面的 SEM 图片, 可明显看出纳米线分布是有序且间隔合适的.

图6 In_2Se_3 纳米线的静电吸引分散的 SEM 图

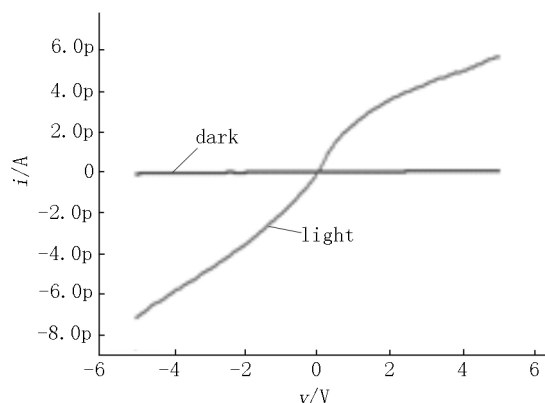
在得到纳米线分散取向一致且间隔合适的 $\text{Si}/200\text{ nm SiO}_2$ 基片后, 实验中采用光刻系统将预先设计的器件电极图形拓印到该基片上, 之后利用电子束蒸发镀膜仪蒸镀金电极, 为了解决金与硅片表面粘附性不好的问题, 实验中先在基片上蒸镀厚度为 $2\sim 3\text{ nm}$ 的金属钛薄膜, 再蒸镀厚度为 50 nm 的金

薄膜, 最后使用丙酮进行剥离操作, 得到所需的顶接触纳米器件. 图7为一具有代表性的单根 In_2Se_3 纳米线顶接触纳米器件.

图7 顶接触 In_2Se_3 纳米线器件 SEM 图

3 光电导性能分析

本文在常温常压条件下, 对所构筑的 In_2Se_3 纳米器件的电学及光响应性能开展了系统的测试与分析. 在有光照和无光照测试环境下, 单根 In_2Se_3 纳米线器件的电学性能表现出明显的差异, 其 $I-V$ 特性曲线数据如图8所示. 在实验中, 将光照强度为 $5\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的可见光垂直照射在器件上, 所获取的电流值相对于无光辐照时显著增加, 这证明 In_2Se_3 纳米器件的光电响应性能十分优异. 同时 $I-V$ 特性曲线所表现出的良好线性特征, 也表明器件中的 In_2Se_3 纳米线与金属电极的界面处接触是近似欧姆型接触. 图9为器件的光开关性能, 其中显示了5个光开关测试循环的数据, 这表明 In_2Se_3 纳米器件的光电响应性能稳定, 且具有优越的光开关重复性. 在光照强度为 $5\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的可见光辐照下, 器件具有约为 5 pA 的光响应电流值, 相比于约为 50 fA 的暗场环境电流值, In_2Se_3 纳米光探测器的光开关比约为100倍.

图8 单根 In_2Se_3 纳米线的光响应测试 $I-V$ 曲线

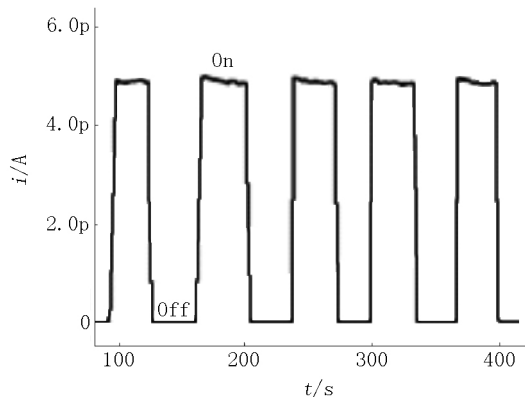


图 9 单根 In_2Se_3 纳米线的光开关效应测试

为系统地研究 In_2Se_3 纳米线的直径对器件光响应性能的影响,本文选择直径分布在 10 ~ 155 nm 内的 17 个器件.在器件制备过程中,器件中介于 2 个金电极之间的 In_2Se_3 纳米线的长度是无法保证均一的,因此对实验数据采用了长度归一化处理.图 10 为器件光电流与 In_2Se_3 纳米线直径关系图,其中插图为器件暗电流与 In_2Se_3 纳米线直径之间关系,该数据表明器件在无光照情况下,其单位长度所测得的暗电流基本与直径成正比关系;而在有光条件下,单位长度所测得的光电流与直径的关系基本是先增加后保持稳定,其转折点处的 In_2Se_3 纳米线直径约为 90 nm.图 11 为从图 10 中提取的器件光开关比与 In_2Se_3 纳米线直径关系图,从图 11 可得出具有最佳光开关比纳米器件所对应的 In_2Se_3 纳米线的直径范围为 35 ~ 55 nm,其深层的物理机制可理解为:决定载流子复合的复合势垒是由 In_2Se_3 纳米线的直径与表面空间电荷层的扩展相互作用而产生的^[12-44],因此对于不同直径的 In_2Se_3 纳米线,其光生载流子的运输和复合将受到纳米线直径的影响.而且纳米线的表面空间电荷层与其表面氧化层有着直接关系.有研究表明:对于许多纳米线而言,其表面的氧化层厚度并不会随着直径的增大而增

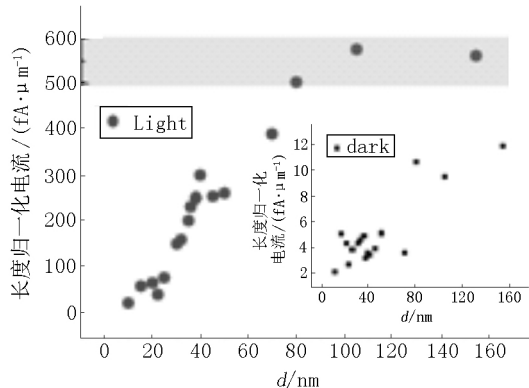


图 10 器件光电流与 In_2Se_3 纳米线直径之间关系,其中插图 为器件暗电流与 In_2Se_3 纳米线直径之间关系

大,而是维持在一定量级的^[15].因此,可认为存在着一种临界的直径值,当纳米线的直径小于该值时,表面空间电荷层的厚度将大于等于纳米线的直径,而当纳米线的直径小于该值时,纳米线中将存在一个中性区域.故实验中将出现光电流随着纳米线的直径先增加后平稳,而暗电流大致维持线性惯性的现象,进而导致纳米线器件在特定直径范围内将表现出最佳的光开关比.

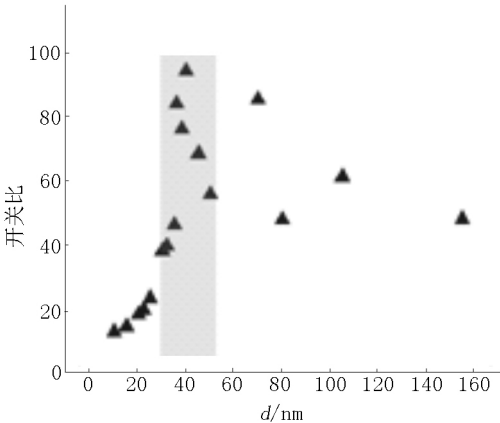


图 11 器件光开关比与 In_2Se_3 纳米线直径之间关系

4 结论

本文利用气-液-固(VLS)生长机理合成出高质量单晶三硒化二锑(In_2Se_3)纳米线,通过对合成产物的形貌、化学成分、晶体结构以及吸收光谱的系统分析,结果表明所合成产物的化学组成为 In 和 Se,其化学计量比为 2:3,纳米线的直径分布在 20 ~ 200 nm 范围内,其长度约为几十微米.采用标准的微纳加工工艺流程,制备出了基于单根 In_2Se_3 纳米线的电阻型纳米器件,并深入分析和研究了不同直径情况下单根 In_2Se_3 纳米线器件的光电导性能,结果表明:该类器件的光电导性能表现出明显的尺寸依赖性,其中 In_2Se_3 纳米线的直径范围为 35 ~ 55 nm,表现出最佳的光开关比,将为构建高效的基于 In_2Se_3 纳米线的光探测器提供重要的实验和理论依据.

5 参考文献

[1] Wagner R S, Ellis W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth [J]. Appl Phys Lett, 1964, 4(5): 89-90.
[2] Park E, Shim S, Ha R, et al. Reassembling of Ni and Pt catalyst in the vapor-liquid-solid growth of GaN nanowires

- [J]. Mater Lett 2011 65(15/16) : 2458-2461.
- [3] Das S N ,Patra S ,Kar J P ,et al. Growth and characterization of Mg-doped GaN nanowire synthesized by the thermal evaporation method [J]. Mater Lett 2013 ,106(3) : 352-355.
- [4] Qi Xiaoxia ,Liang Jian ,Yu Chunyan ,et al. Facile synthesis of interconnected SiC nanowire networks on silicon substrate [J]. Mater Lett 2014 ,116(1) : 68-70.
- [5] Poh S M ,Tan S J R ,Wang Han ,et al. Molecular-beam epitaxy of two-dimensional In_2Se_3 and its giant electroresistance switching in ferroresistive memory junction [J]. Nano Lett 2018 ,18(10) : 6340-6346.
- [6] Feng Wei ,Gao Feng ,Hu Yunxia ,et al. Phase-engineering-driven enhanced electronic and optoelectronic performance of multilayer In_2Se_3 nanosheets [J]. ACS Appl Mater Interfaces 2018 ,10(33) : 27584-27588.
- [7] Divakar Botcha V ,Hong Yuehua ,Huang Zhonghui ,et al. Growth and thermal properties of various In_2Se_3 nanostructures prepared by single step PVD technique [J]. J Alloy Compd 2019 773: 698-705.
- [8] Sun Xuhui ,Yu Bing ,Ng G ,et al. III-VI compound semiconductor indium selenide In_2Se_3 nanowires: synthesis and characterization [J]. Appl Phys Lett 2006 ,89(23) : 233121.
- [9] Zhai Tianyou ,Fang Xiaosheng ,Liao Meiyong ,et al. Fabrication of high-quality In_2Se_3 nanowire arrays toward high performance visible-light photodetectors [J]. ACS Nano , 2010 4(3) : 1596-1602.
- [10] Zhai Tianyou ,Ma Ying ,Li Liang ,et al. Morphology-tunable In_2Se_3 nanostructures with enhanced electrical and photoelectrical performances via sulfur doping [J]. J Mater Chem 2010 20(32) : 6630-6637.
- [11] Li Qinliang ,Li Yang ,Gao Jing ,et al. High performance single In_2Se_3 nanowire photodetector [J]. Appl Phys Lett , 2011 99(24) : 243105.
- [12] Calarco R ,Marso M ,Richter T ,et al. Size-dependent photoconductivity in MBE-grown GaN-nanowires [J]. Nano Lett 2005 5(5) : 981-984.
- [13] Scheffler M ,Nadj-Perge S ,Kouwenhoven L P ,et al. Diameter-dependent conductance of InAs nanowires [J]. J Appl Phys 2009 ,106(12) : 124303.
- [14] Kim C J ,Lee H S ,Cho Y J ,et al. Diameter-dependent internal gain in ohmic Ge nanowire photodetectors [J]. Nano Lett 2010 ,10(6) : 2043-2048.
- [15] Chen Wenhua ,Liu Changhai ,Li Qinliang ,et al. Intrinsic Ge nanowire nonvolatile memory based on a simple core-shell structure [J]. Nanotechnology 2014 25(7) : 075201.

The Study on Size-Dependent Photoconductivity in In_2Se_3 Nanowires

ZHU Weilin ZHANG Wenhao ZHONG Ziping LIAO Liangxin XIA Zhiyang LI Qinliang*

(Jiangxi Key Laboratory of Nanomaterials and Sensors ,College of Physics and Communication Electronics ,Jiangxi Normal University , Nanchang Jiangxi 330022 ,China)

Abstract: High quality single crystalline In_2Se_3 nanowires have been synthesized by vapour-liquid-solid (VLS) mechanism. The diameter and length of In_2Se_3 nanowires are 20 ~ 200 nm and several tens of micrometers ,respectively. Using standard micro-nano processing technology ,the resistance-typed nanodevice based on single In_2Se_3 nanowire is fabricated. Through studying the photoconductive properties of single In_2Se_3 nanowire with different diameters ,the photoconductive properties of such devices show obvious size dependence ,which provides a significant experimental and theoretical guidance for the fabrication of high efficient photodetectors based on In_2Se_3 nanowires.

Key words: In_2Se_3 nanowires; photoconductivity; size effect

(责任编辑:刘显亮)