材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2023011902

激光退火在背照式CCD图像传感器中的应用研究

钟玉杰*，雷仁方，林珑君，李睿智，张　勇，曲鹏程，郭　培，廖乃镘

（重庆光电技术研究所，重庆 400060）

摘　要： 激光退火是消除背照式电荷耦合器件(CCD)图像传感器背面势阱的重要工艺。文章研究了激光退火工艺中不同的激光波长、能量密度、光斑交叠率对掺杂杂质激活效率、器件表面形貌、成像质量及紫外量子效率的影响。研究结果表明，在浅结注入的情况下，355 nm波长激光激活效率要优于532 nm激光，但是355 nm激光比532 nm激光更易在较低能量密度时使硅片出现龟裂现象。采用2 J/cm^{2}能量密度、50%～65%交叠率，355 nm激光能有效激活离子注入的硼离子，背照式CCD图像传感器成像均匀性好，紫外量子效率明显提升。

关键词： 激光退火；电荷耦合器件；图像传感器；背照

中图分类号： TN249　**文章编号：** 1001－5868(2023)02－0241－04

Applications of Laser Annealing in Backside-illuminated CCD Image Sensor

ZHONG Yujie, LEI Renfang, LIN Longjun, LI Ruizhi,
ZHANG Yong, QU Pengcheng, GUO Pei, LIAO Naiman

(Chongqing Optoelectronics Research Institute, Chongqing 400060, CHN)

Abstract: Laser annealing is an important process of eliminating the backside well of the backside-illuminated charge-coupled devices (CCD) image sensors. The influences of different laser wavelengths, energy densities, overlap rate of laser spots on doping activation rate, device surface morphology, imaging quality and ultraviolet (UV) quantum efficiency of CCD were investigated. The results show that, the doping activation rate of 355 nm laser is higher than that of 532 nm laser at shallow junction implantation. However, the presence of wafer crack is easier to appear at low energy density when using 355 nm laser. By adopting energy density of 2 J/cm^2 and 50%～65% cross rate of 355 nm laser, the boron doping is efficiently activated, the imaging uniformity of backside-illuminated CCD is achieved, and the UV quantum efficiency of CCD is significantly improved.

Key words: laser annealing; charge-coupled device; image sensor; backside-illuminated

0　引言

为了提高图像传感器量子效率、灵敏度等性能指标，需要采用背面进光方式[1-3]。在背照式图像传感器背面减薄工艺过程中，易形成背面势阱，器件在感光过程中产生的光生电子无法进入沟道，导致背照式图像传感器暗电流增大、量子效率降低。

背面势阱的消除通常采用在硅表面形成一层P^+掺杂层来实现，P^+掺杂层的形成包括离子注入和退火激活两步工艺。为了提高紫外波段的量子效率，要求离子注入的结深很浅(约10 nm)，通常采用低能离子注入来实现。

半导体退火技术有炉管高温退火、快速退火和激光退火等。炉管高温退火或快速退火都是利用高温对晶圆整体进行退火，导致背照式图像传感器键合粘接物失效、器件正面金属引线熔化、注入的杂质

收稿日期：2023－01－19.

* 通信作者：钟玉杰　E-mail：zhongyj@cetccq.com.cn

再分布等问题。

激光退火使用合适波长、能量密度、脉宽的平顶光束照射器件表面，在器件表层产生局部瞬间高温实现杂质离子激活，达到退火目的。相对于炉管高温退火或快速退火，激光退火有其独特优势[4]：1）加热区域局域化、热量不易扩散、热影响区小、处理低熔点或高熔点材料更有优势；2）加热时间由激光器脉宽决定，可选范围宽、可实现超快退火、杂质不易扩散、应力较低、器件不发生形变。激光退火常应用于超浅结工艺退火，如小线宽集成电路、IGBT、图像传感器、超薄硅化物、碳化硅欧姆接触等[5-6]。

综上所述，背照式 CCD 图像传感器背面杂质离子激活只能采用激光退火。激光退火使用的激光器种类非常多，适合背照式 CCD 的有准分子激光器和固体激光器等[7-8]。

本文研究了不同波长、不同能量密度、不同光斑交叠率激光退火对背照式 CCD 图像传感器的影响。

1 实验方法

实验制作了一款 1 024×1 024 元电子倍增 CCD（EMCCD），完成器件正面工艺制作后，采用双苯环丁烯（BCB）进行晶圆键合，利用背面减薄工艺将器件减薄至 15 μm，经过低能离子注入、激光退火、增透膜制作、金属布线等工艺后形成完整器件。

背面低能离子注入杂质为 B^+，注入能量为 10 keV，注入剂量为 2×10^{14} cm^{-2}。激光退火使用 355，532 nm 两种波长激光，激光能量密度范围为 1.4～2.6 J/cm^2，激光光斑交叠率为 0%～80%。

离子注入后进行了二次离子质谱测试（SIMS）；退火完成后，使用 Napson CRBS box 四探针测试仪进行了方块电阻测试，使用奥林巴斯 MX61 显微镜进行了表面形貌观察；器件完成所有工艺制作后，采用 CCD 测试系统进行了成像及参数测试。

实验用激光退火设备的光路结构如图 1 所示。

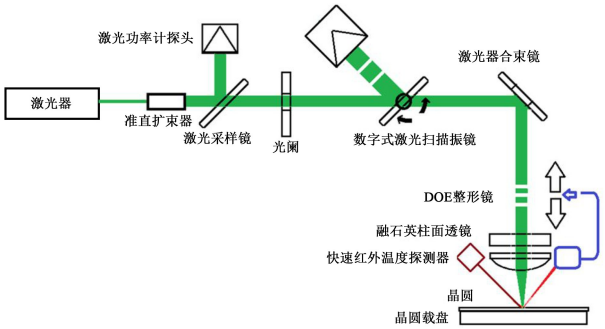
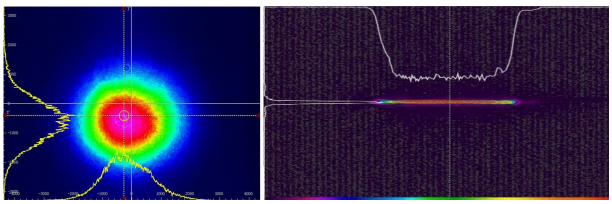


图 1 激光退火光路示意图



（a）平顶化前 （b）平顶化后

图 2 激光光斑平顶化前后测试图

通过光路整形后，激光光斑能量集中且均匀，平顶化后采用 Ophir 激光光束轮廓仪进行采样，如图 2。

2 实验结果与分析

对试验样品进行背面低能离子注入后，再对其进行 SIMS 测试，结果如图 3 所示，从图中可以看出，离子注入结深约为 10 nm，结深及杂质分布满足背照式 CCD 图像传感器的要求。

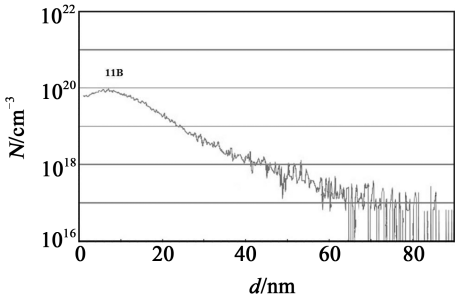


图 3 离子注入后的 SIMS 测试结果

退火对杂质激活的效果可以用方块电阻来评价，方块电阻越小，则掺杂杂质激活效果越好。在相同退火时间下，不同波长激光退火后样品方块电阻随能量密度的变化情况如图 4 所示。从图中可以看出，随着激光能量密度的增大，方块电阻逐渐降低，当能量密度大于 2.4 J/cm^2，方块电阻不再发生显著变化；在同一能量密度下，采用 355 nm 波长的激光退火后方块电阻更低。当能量密度小于 2.4 J/cm^2 时，要达到相同方块电阻，532 nm 波长的激光退火则需要更高的能量密度，说明 355 nm 波长的激光退火的激活效率更高。这是因为，在激光退火过程中，半导体材料是先吸收激光能量后产生热量来达到退火目的，355 nm 激光在硅中的穿透深度小于 50 nm，532 nm 激光在硅中的穿透深度约 1 μm，532 nm 波长的激光在硅材料中的穿透深度大于 355 nm 波长的激光[9]。在相同能量密度下，355 nm 激光作用到每单位深度的热量要大于 532 nm 激光的。故在浅结离子注入情况下，355 nm 激光激活效率要优于 532 nm 激光。

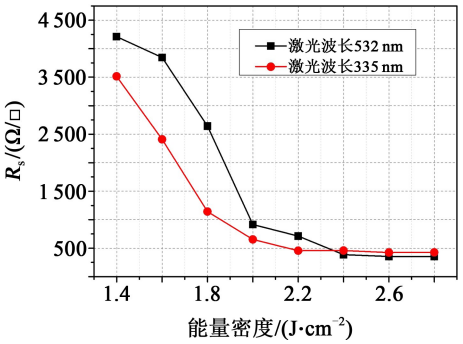


图 4　不同激光波长退火后方阻随能量密度的变化

采用高能量密度进行激光退火时，硅片表面能量迅速积累，容易导致硅片表面出现龟裂现象，如图 5 所示。在实验中发现，355 nm 激光、532 nm 激光的能量密度分别在 2.2，2.4 J/cm^2 时，硅片表面开始出现龟裂现象，如表 1 所示，355 nm 激光退火后使硅片表面出现龟裂现象所需能量密度比 532 nm 激光低，其开始出现龟裂现象的能量密度比 532 nm 激光约小 10%。这是因为，激光退火过程中过高的瞬时温度造成硅表面出现熔融态现象，在降温过程中又瞬间再结晶，从而出现了龟裂现象[10]。所以，355 nm 激光退火能量集中在硅片表面，故在更低能量密度下即出现龟裂现象。该现象会影响背照式 CCD 图像传感器感光效果，从而出现成像缺陷，故应在工艺制作中避免。综上所述，激光退火工艺需要兼顾考虑掺杂杂质有效激活和硅片表面形貌。

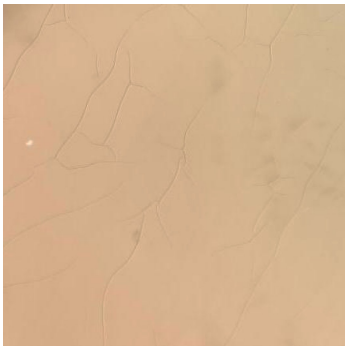


图 5　高能量密度激光退火后硅片表面龟裂的光学形貌

表 1　不同波长、能量密度激光退火后硅片表面龟裂情况

能量密度/(J/cm^2)	激光波长	
	532 nm	355 nm
1.4	正常	正常
1.6	正常	正常
1.8	正常	正常
2.0	正常	正常
2.2	正常	龟裂
2.4	龟裂	龟裂
2.6	龟裂	龟裂

从图 2 可以看出，激光光斑的能量分布并不绝对均匀，在边缘位置能量直线降低，这就要求激光退火工艺过程中要有一定的光斑交叠。采用 2 J/cm^2 的能量密度，不同激光光斑交叠率激光退火后的方块电阻测试结果见表 2。

表 2　不同激光光斑交叠率激光退火后的方块电阻值

激光波长/nm	不同交叠率下的方块电阻(Ω/□)				
	80%	65%	50%	35%	0%
532	634	679	780	811	914
355	461	486	507	585	654

由表 2 可以看出，激光光斑交叠率越高，方块电阻越小，表明掺杂杂质激活率越高，是因为交叠退火的区域经过了两次甚至多次退火，相当于增加了退火时间。同一个区域经多次激光退火后，由于热量的多次积累，会对硅表面形貌造成影响，虽未达到熔融态出现龟裂现象，但会影响表面粗糙度，在显微镜暗场下可见明显的激光退火条纹，如图 6 所示。因此在实际工艺过程中，并不是交叠率越高效果越好。交叠率过低时，虽在显微镜下未发现异常，但部分区域退火不均匀或者说掺杂杂质未被有效激活，会在背照式 CCD 图像传感器成像中出现明显的条纹现象，如图7所示。研究发现，采用 50%～65%交叠

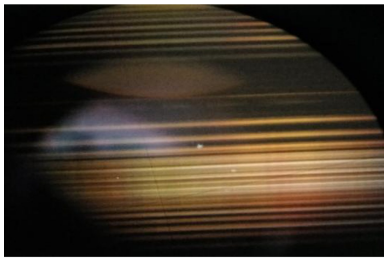
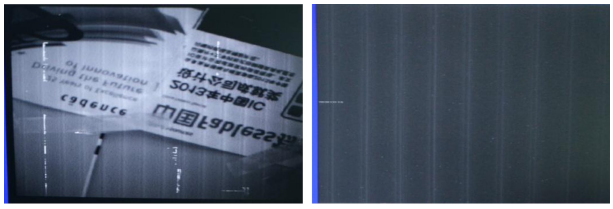


图 6　交叠率过高显微镜暗场下的激光退火条纹



(a) 成像中条纹　　(b) 暗背景下条纹

图 7　交叠率过低时背照式 CCD 图像传感器成像图



(a) 正常成像　　(b) 成像暗背景

图 8　正常背照 CCD 图像传感器成像图

率可保证激活率大于 90%，并可消除背照式 CCD 图像传感器成像时的条纹现象，成像效果如图 8 所示，成像效果良好。

采用交叠率为 50%～65%的 355 nm 全固态激光器对背照式 CCD 图像传感器进行激光退火，退火后背照式 CCD 图像传感器量子效率与正照 CCD 图像传感器量子效率对比如图 9 所示。由图可见，激光退火后背照式 CCD 图像传感器紫外量子效率显著提升，原因在于正照 CCD 图像传感器感光面的多晶硅、氮化硅等介质膜会吸收、散射、反射入射光，降低器件紫外量子效率，而背照式 CCD 图像传感器感光面没有多晶硅、氮化硅等介质膜；同时，通过低能离子注入和激光退火形成了 P^+ 掺杂层，消除了背面势阱，加上相应增透膜，提升器件紫外量子效率[11]。

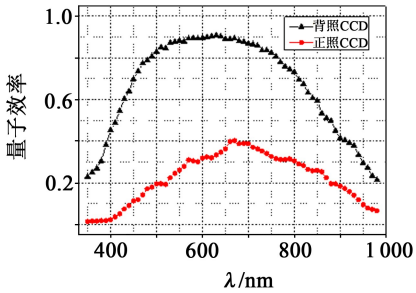


图 9 背照 CCD 与正照 CCD 量子效率测试结果对比

3 结论

本文研究了激光退火在 CCD 图像传感器中的应用，分析了激光退火工艺中的不同激光波长、能量密度、光斑交叠率对背照式 CCD 图像传感器的影响。在浅结注入的情况下，355 nm 波长激光退火的激活效率优于 532 nm 激光；在激活相同浓度杂质情况下，355 nm 激光所需能量密度低于 532 nm 激光；采用 2 J/cm^2 能量密度、50%～65%交叠率，355 nm 激光能有效激活背面注入的硼离子杂质，无激光退火条纹，所得背照式 CCD 图像传感器成像均匀，图像清晰，其紫外量子效率较正照 CCD 图像传感器有显著提升。

参考文献：

[1] Wang Y, Chen S Y, Wang X R, et al. Millisecond annealing for advanced device fabrications[C]// 20th Inter. Conf. on Ion Implantation Technol., 2014: 1-6.

[2] Choi C S, Yeo S C, Kim D, et al. Study of shallow backside junctions for backside illumination of CMOS image sensors [J]. J. Electron. Mater., 2014, 43(11): 3933-3941.

[3] De Munck K, Bogaerts J, Tezcan D S, et al. Backside thinned CMOS imagers with high broadband quantum efficiency realized using new integration process[J]. Electron. Lett., 2008, 44(1): 50-52.

[4] 马福帅. 微纳器件激光退火工艺的优化和探索[D]. 济南：山东大学，2019.
Ma Fushuai. Optimization and exploration of laser annealing process for micro-nano devices [D]. Jinan: Shandong University, 2019.

[5] 李文兵，汪于涛，骆公序，等. 激光退火技术在半导体领域的应用[J]. 应用激光，2020，40(6)：1099-1109.
Li Wenbing, Wang Yutao, Luo Gongxu, et al. Advances of laser annealing technology and its application in semiconducor field[J]. Appl. Laser, 2020, 40(6): 1099-1109.

[6] 王光伟. 激光在半导体技术中的主要应用及进展[J]. 科技导报，2008，26(6)：78-83.
Wang Guangwei. Applications of laser in semiconductor technology[J]. Science & Technol. Review, 2008, 26(6): 78-83.

[7] 王光伟. 激光在集成电路纳米超浅结形成中的应用综述[J]. 天津工程师范学院学报，2006，16(3)：19-23.
Wang Guangwei. Study of laser application in the formation of nano-scale ultra-shallow junctions of integrated circuits[J]. J. of Tianjin University of Technol. and Education, 2006, 16(3): 19-23.

[8] 王狮凌，房丰洲. 大功率激光器及其发展[J]. 激光与光电子学进展，2017，54(9)：51-64.
Wang Shiling, Fang Fengzhou. High power laser and its development[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(9): 51-64.

[9] Graaf G D, Wolffenbuttel R F. Illumination source identification using a CMOS optical microsystem[J]. IEEE Trans. on Instrumentation and Measurement, 2004, 53(2): 238-242.

[10] Eggermont G E J, Gee S A, Kessel C G M V, et al. Thermal annealing of microcracks produced by backside laser irradiation of silicon[J]. Appl. Phys. Lett., 1982, 41: 1133-1135.

[11] Janesike J R. Scientific Charge-Coupled Device[M]. SPIE Press.

作者简介：

钟玉杰(1983—)，男，2009 年毕业于四川大学微电子与固体电子学专业，高级工程师，目前从事 CCD 器件工艺设计研究。

材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022121901

核-壳结构ZnO@CuO光阳极的制备及其光电性能研究

王　贺[1]，王　航[1]，李丽华[1]，金福熙[1,2]，黄金亮[1*]

（1. 河南科技大学 材料科学与工程学院，河南 洛阳 471000；2. 全北国立大学 氢和燃料电池研究中心，全北 561-756）

摘　要： ZnO是钙钛矿太阳电池(PSCs)电子传输层(ETL)的优良材料，但ZnO与钙钛矿吸收层界面有很大的热不稳定性，从而导致该界面严重的电荷复合。文章采用水热法在FTO导电玻璃上制备出具有良好取向性的ZnO纳米棒阵列(NAs)。通过调控电化学沉积时间，在ZnO NAs上沉积一层CuO纳米颗粒，获得ZnO@CuO纳米复合材料薄膜。利用场发射扫描电镜(FESEM)、X射线衍射(XRD)对复合薄膜的形貌和物相进行了观察和分析。通过紫外-可见光漫反射(UV-Vis DRS)和瞬态荧光光谱(PL)对其光学性能进行了测定。结果表明，制备的ZnO NAs阵列均匀且垂直度较好，直径约为120 nm；通过电化学沉积CuO纳米颗粒(尺寸为34～44 nm)后，复合薄膜的可见光吸收能力增强，载流子分离效率提高；在电化学沉积时间为40 s时，所得到的ZnO@CuO NAs的光电流密度最高，约为ZnO NAs的3.37倍，表现出良好的光电转换性能。

关键词： ZnO纳米棒；CuO；核-壳；电子传输层；电化学沉积

中图分类号： TN304；TM914.4　**文章编号：** 1001－5868(2023)02－0245－06

Preparation and Photoelectric Properties of Core-Shell ZnO@CuO Photoanode

WANG He[1], WANG Hang[1], LI Lihua[1], Kim Bokhee[1,2], HUANG Jinliang[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, CHN; 2. Hydrogen and Fuel Cell Research Center, Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, South Korea)

Abstract: ZnO is an excellent material for the electron transport layer (ETL) of perovskite solar cells (PSCs), but the interface between ZnO and perovskite absorption layer has great thermal instability, resulting in serious charge recombination at the interface. In this paper, ZnO nanorod arrays (NAs) with good orientation were prepared on FTO conductive glass by hydrothermal method. By adjusting the electrodeposition time, a layer of CuO nanoparticles was electrodeposited on ZnO NAs, and ZnO@CuO nanocomposite films were obtained. The morphology and phase of the composite films were observed and analyzed by field emission scanning electron microscope (FESEM) and X-ray diffraction (XRD). The optical properties were measured by UV-visible diffuse reflectance (UV-vis DRS) and transient fluorescence spectroscopy (PL). The results show that ZnO NAs is uniform with good perpendicularity, and the diameter is about 120 nm. After electrodeposition of CuO nanoparticles (size between 34 nm and 44 nm), the visible light absorption capacity of the composite film is enhanced, and the carrier separation efficiency is improved. When the electrodeposition time is 40 s, ZnO@CuO NAs have the largest photocurrent density which is about 3.37 times that of ZnO NAs, showing good photoelectric conversion performance.

Key words: ZnO nanorods; CuO; core-shell; electron transport layer; electrodeposition

收稿日期：2022－12－19.

基金项目：“千人计划”外专项目(GDW2017410125).

* **通信作者：**黄金亮　**E-mail:** huangjl@haust.edu.cn

0 引言

为了减少对传统能源的依赖，近几十年利用太阳电池将太阳能转换为电能成为了研究热点。其中，有机-无机杂化钙钛矿材料具有带隙适中、吸光系数好、载流子扩散距离长等特点，加上其电池制备成本低、制备工艺简单、潜在的光电转换效率高等优点而备受关注[1-2]。电子传输层(ETL)作为钙钛矿太阳电池(PSCs)的重要组成部分，其主要的功能为：①收集和传输光生电子；②抑制载流子的复合。其中，ETL 的形貌、结构、物理和化学性质与电荷的输送特性密切相关，最终亦会对 PSCs 的性能产生重要的影响[3]。

ZnO 是一种直接带隙半导体，带隙为 3.2 eV，具有较高的电子迁移率(200～300 $cm^2 \cdot V \cdot s^{-1}$)和电子扩散系数($1.7\times10^{-4}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$)，同时还拥有无需高温烧结和易于制备成大面积薄膜等优点，是 ETL 的优良材料[4]。但是，ZnO 的化学性质不稳定，与钙钛矿吸收层的界面问题严重影响光伏器件的性能[5-6]。这是因为电荷的产生、分离、收集和重组主要发生在界面处。为了解决这一问题，常采用控制微观结构、掺杂和表面改性[7-8]等手段对其性能进行改进与提升。

张晨等[9]通过水热法制备 ZnO NAs 作为 ETL，系统研究了工艺条件对 ZnO NAs 的形貌及结晶性能的调控规律，分析其微观生长机理，探讨出制备 ZnO NAs 的实验条件；Saboor 等[10]采用水热法合成了掺杂不同浓度 Ag 和 Nd 的 ZnO NAs，发现在纳米棒中 Ag 和 Nd 的含量对 ZnO 的性能有显著的影响：随着 Ag 和 Nd 掺杂浓度达到一定量时，ZnO NAs 的导电性提高，带隙显著减小，从而提高了太阳电池对可见光的光吸收；Zhang 等[11]通过化学气相沉积合成了 ZnO@TiO_2 核壳 NAs 阵列，与纯 ZnO NAs 相比，TiO_2 的加入，有效减少了电子-空穴的重新组合，并且增强了电极的化学稳定性。由此可以看出，通过添加一层钝化层或者缓冲层不仅可以提高 ZnO 的稳定性，还可以达到与掺杂相似的效果：提高材料的光吸收性能。综合近几年的研究，大多数引入的钝化层或缓冲层都是以 n 型半导体为主，像 TiO_2[12]，SnO_2[13]，WO_3[14]，$ZnTiO_3$[15]等。不可否认，这些 n 型半导体的确保护了 ZnO 免受侵蚀，但也存在一个共同问题，这些 n 型半导体带隙都比较宽，对 ZnO 光吸收性能调控并不明显。

本文采用水热法在 FTO 导电玻璃上制备出排列取向良好的 ZnO NAs。基于化学性质稳定、可见光的吸收性、且与钙钛矿光吸收层之间能级匹配良好等考虑，选用带隙窄(1.85 eV)的 p 型半导体 CuO[16]。通过电化学沉积法构建 ZnO@CuO 核壳 NAs，测定分析了其光学和光电化学性能，以期为钙钛矿太阳电池电子传输层的制备提供新的途径。

1 实验

1.1 实验试剂

实验所用材料包括：乙二醇甲醚($C_3H_8O_2$)、二水合醋酸锌($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)、乙醇胺($C_2H_7NO$)、六水合硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、六次甲基四胺($C_6H_{12}N_4$)、乳酸($C_3H_6O_3$)、五水合硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)和氢氧化钠(NaOH)。玻璃选用的是 FTO 导电玻璃，其他溶剂和化学药品都是从商业供应商购买。制备过程如图 1 所示。

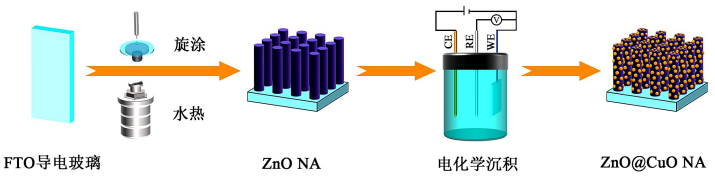


图 1 ZnO@CuO 核壳 NAs 制备过程示意图

1.2 ZnO NAs 的制备

依次用丙酮、无水乙醇、去离子水对 FTO 导电玻璃(50 mm×20 mm×2 mm)进行超声清洗，之后进行干燥。采用溶胶-凝胶的方法，将 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 溶于 $C_3H_8O_2$(0.5 M)中，搅拌均匀后逐滴滴加 C_2H_7NO 至溶液澄清。之后，在 70 ℃水浴锅中搅拌 2 h，取出后，静置 2 天备用。

采用旋涂工艺在 FTO 导电玻璃上进行旋涂，转速设置为 2 000 r/min。旋涂后 130 ℃保温 10 min，重复上述步骤 4 次。之后在 450 ℃空气中退火 30 min，得到致密的 ZnO 籽晶层，作为 ZnO NAs 生长的基底。最后，配置 0.1 M 的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $C_6H_{12}N_4$ 生长液。在 95 ℃水热反应 5 h，450 ℃退火 30 min 后得到取向性极好的 ZnO NAs。

1.3　ZnO@CuO 核壳 NAs 的制备

首先，配置 0.48 M 的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 水溶液，慢慢滴入 14 ml $C_3H_6O_3$，搅拌 30 min。之后用 10 M 的 NaOH 水溶液调 pH 至 10，搅拌 1 h，留作电解液使用。然后，利用电化学工作站进行电化学沉积，设置一个－0.5 V 的负压，使 Cu^{2+} 还原在 ZnO NAs 表面，成为 Cu_2O。最后，用乙醇、去离子水依次冲洗样品，60 ℃保温 30 min，400 ℃退火 2 h，最终得到 ZnO@CuO 核壳 NAs。

1.4　样品表征

采用 X-射线衍射仪（XRD，D8 Advance 型，Cu 靶，Kα，λ＝0.154 18 nm）分析样品的物相组成；采用场发射扫描电子显微镜（FESEM，JSM-7800F 型）分析样品的微观形貌，并用能谱仪（EDS）分析样品的微区元素种类与含量；用紫外可见分光光度计（UV-Vis，UV-2600 型）和荧光分光光度计（FLS1000 型，爱丁堡）测定样品的光学性质；以氙灯模拟太阳光照，使用电化学工作站（CHI760E 型，Pt 为对电极（CE），Ag/AgCl 为参比电极（RE））对样品进行电化学测试。

2　结果与讨论

2.1　X-射线衍射（XRD）表征

ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的 XRD 图谱如图 2 所示。图 2 中 ZnO 谱线上 2θ＝31.771°，34.419°，56.600°和 62.856°处的衍射峰对应六边纤锌矿 ZnO（JCPDS 卡片 No. 89-7102）的（100），（002），（110），（103）晶面。其中 ZnO（002）晶面对应的衍射峰强度很高，表明制备的 ZnO NAs 沿 c 轴结晶度好，且与衬底的垂直度较高，具有高度定向性。当沉积时间为 10 s 时，开始出现 CuO 的衍射峰，而随着沉积时间的继续增加，CuO 的衍射峰强度呈现出慢慢增强的趋势。通过与标准卡片（JCPDS 卡片 No. 78-0428）对比可知，2θ＝36.636°的衍射峰对应 CuO 的（111）晶面。因此，XRD 结果表明，CuO 成功包覆在 ZnO NAs 上。

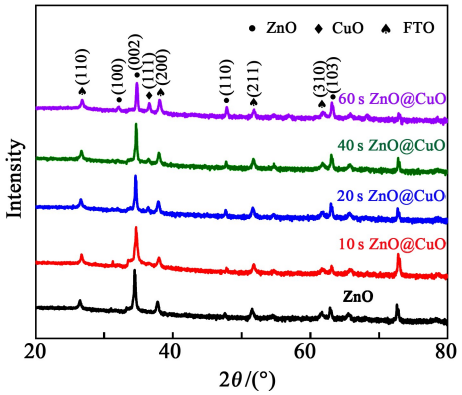


图 2　ZnO NAs 和不同沉积时间下 ZnO@CuO 核壳 NAs 的 XRD 图谱

2.2　ZnO@CuO 核壳 NAs 的微观形貌和能谱分析

ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的 FESEM 截面图和平面图如图 3(a)、(d)和 3(b)、(e)所示，从图中可以看出，在 FTO 衬底上得到了致密均匀的、垂直排列较好的六方纤锌矿结构 ZnO NAs，并且在 ZnO NAs 的侧面和顶端都沉积上 CuO 纳米颗粒。其中，ZnO 籽晶层薄膜的厚度约为 0.13 μm；ZnO NAs 的长度约为 1.44 μm，直径约为 120 nm；电化学沉积的 CuO 颗粒尺寸在 34～44 nm 之间。此外，电化学沉积 CuO 纳米颗粒后，纳米棒表面有明显的变化：一是对 ZnO NAs 表面改性，改变其粗糙度；二是 CuO 纳米颗粒的沉积使纳米棒的表面积增加。表面粗糙度的改变和增大的比表面积，可以提高钙钛矿的吸附能力，从而提高器件性能[17]。图 3(c)、(f)分别为其各自的 EDS 能谱图，从图中可以看出电化学沉积后的纳米棒由 O、Zn 和 Cu（其中 Sn 为 FTO 导电玻璃元素）这种三种元素组成。因此，FESEM 和 EDS 结果表明：①所制备的纳米棒阵列排列均匀且垂直度较好；②CuO 纳米颗粒成功包覆在 ZnO NAs 上。

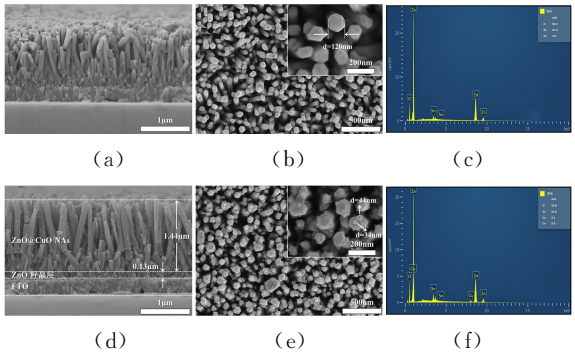


图 3　ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的 FESEM 截面图((a)、(d))和平面图((b)、(e))，以及对应的 EDS 能谱((c)、(f))

2.3　光致发光（PL）光谱

利用 PL 光谱研究了响应范围为 380～800 nm 的 ZnO@CuO 核壳 NAs 的电荷分离和转移行为，测定结果如图 4 所示。从图中可以看出，在 500～800 nm 波长范围内是可见光发光峰，且在 639 nm 处附近光强度最大。ZnO NAs 在此区域形成的发

光峰与深能级的晶格缺陷(氧空位或锌间隙)或浅受主能级的电子-空穴复合有关[18]。与 ZnO NAs 相比,电沉积 CuO 后,发光峰强度降低,但其降低幅度随电沉积时间不同而不同。在沉积时间不超过 40 s 时,ZnO@CuO 核壳 NAs 的发光峰强度随着 CuO 含量的增加而降低。这是因为 CuO 的加入,一方面形成了肖特基势垒,受光照后在空间电荷区建立内置电场,有效阻碍了电子和空穴的复合[19];另一方面是因为 CuO 表面局域激子的作用[20],CuO 壳层引入的局域态阻止了电子与空穴的非辐射复合。而随着沉积时间的继续增加,其发光强度又显示出增强的趋势,这是因为 CuO 属于 p 型半导体,过多的 CuO 颗粒负载在 ZnO NAs 上,增加了两者的接触面积,使 p-n 结界面的空间电荷区增多,从而打破了原有的内置电场平衡,导致电子与空穴的重新复合。以上结果表明,当 CuO 的沉积时间为 40 s 时,可以有效地减少电子-空穴的复合,从而更加有利于电荷转移。

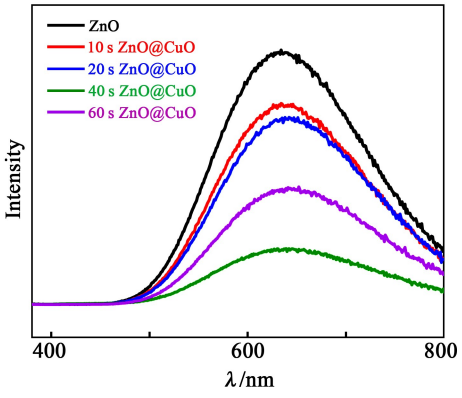


图 4 ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的 PL 光谱

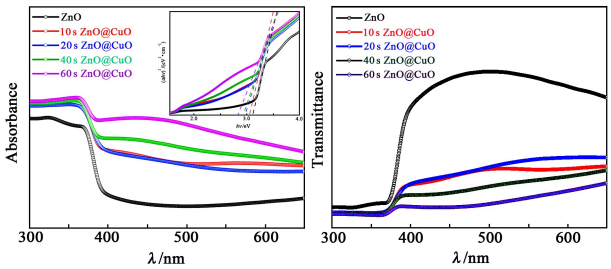
2.4 紫外-可见光谱(UV-vis)分析

ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的紫外-可见吸收光谱如图 5(a)所示。ZnO NAs 在紫外波长的吸光度可能是由于其宽的带隙,而随着沉积时间的增加,ZnO@CuO 核壳 NAs 在可见光区域的吸收光谱变宽,吸收强度逐渐增强。这主要是因为 ZnO 和 CuO 之间形成了异质结,这种异质结构随着 CuO 含量的增加,不仅提高了对紫外光的吸收强度,而且对可见光的吸收性也逐渐变好。图 5(a)副图为样品的光学带隙图谱,由于 ZnO 和 CuO 都是直接带隙半导体,其吸收系数和激发的能量满足以下关系:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \tag{1}$$

式中,α 为吸光系数,h 为普朗克常数,ν 为频率,A 为常数,E_g 为半导体禁带宽度。从图中可以看出,随着 CuO 含量的增加,ZnO@CuO 核壳 NAs 的光学带隙逐渐减小,这主要是由量子尺寸效应引起的。

图 5(b)是 ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的光透射光谱。从图中可以看出 ZnO NAs 在可见光区域透光性较好(400 nm 以后),而沉积 CuO 纳米颗粒后,增加了对可见光的吸收,这会使材料光响应范围更大。以上结果表明,在 ZnO NAs 上沉积一层 CuO 纳米颗粒,可以降低材料的光学带隙,并且提高紫外光和可见光的吸收性,而过量的 CuO 颗粒则会影响材料的透明性。



(a) 光吸收光谱 (b) 光透射光谱

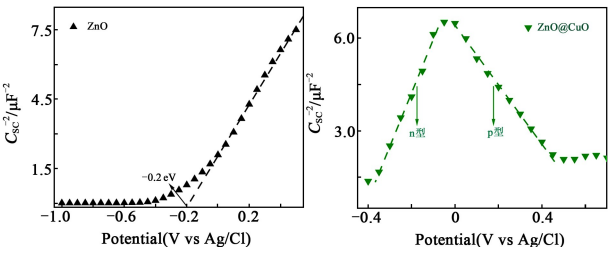
图 5 ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的吸收谱和透射谱

2.5 ZnO@CuO 核壳 NAs 的光电化学性能

通过 Mott-Schottky(莫特-肖特基)测试研究了半导体材料的性质。从图 6 中可以得到半导体类型、平带电位和载流子浓度。在图 6(a)中,ZnO 是 n 型半导体,且平带电位为 −0.2 eV;图 6(b)则说明通过电化学沉积所形成的异质结为 p-n 结。对 n 型半导体来说,其电容值与外加电位有以下关系[21]:

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 q N_D}\left(E - E_{fb} - \frac{kT}{q}\right) \tag{2}$$

其中,C_{SC} 为单位面积半导体电极的电容,E_{fb} 为平带电位,E 为电极电位,ε 为半导体的相对介电常数,ε_0 为真空介电常数,k 为玻尔兹曼常数,T 为热力学温度;q 为电荷电量。在室温条件下,$\frac{kT}{q}$ 的值很小,可以忽略不记。因此所作切线与 X 轴的截距



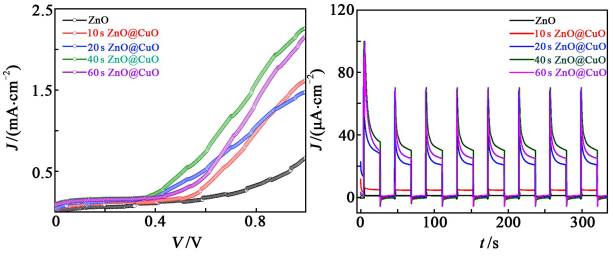
(a) ZnO NAs (b) 沉积时间为 40 s 时

图 6 ZnO NAs 和沉积时间为 40 s 时 ZnO@CuO 核壳 NAs 的莫特-肖特基曲线

即为样品的平带电位，而通过切线的斜率可以计算得出样品的载流子浓度。

然后对 ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 进行动态电位线性扫描，研究了外加电位对光电流响应的影响。如图 7(a)所示，在 0.4～1 V vs. SCE 范围内，光电流密度随着外加电位的升高而迅速增大。与 ZnO NAs 相比，ZnO@CuO 核壳 NAs 光电流密度增加较为迅速。在沉积时间为 40 s 时，1 V vs. SCE 下，ZnO@CuO 核壳 NAs 光电流密度(2.26 mA·cm^{-2})约是 ZnO NAs(0.67 mA·cm^{-2})光电流密度的 3.37 倍。而随着沉积时间的继续增加，尽管材料的光吸收性变好，但光电流密度反而减小。这主要是因为电子与空穴发生了复合所致，与 PL 测试结果一致。

图 7(b)是 ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 在 0.5 M Na_2SO_4 溶液，0 V 偏压的光电流响应，且样品有效面积为 1 cm×0.8 cm。从图中可以看出，电流既有阳极光电流，又有阴极光电流。这是因为 ZnO 和 CuO 的所属半导体类型不同：ZnO 是 n 型半导体，电子是多数载流子；CuO 是 p 型半导体，空穴是多数载流子。因此，会呈现出不同的光电流信号。另一方面，沉积 CuO 颗粒越多，光电流也在不断增加。当沉积时间为 40 s 时，光电流从 1.2 μA·cm^{-2}(ZnO NAs)增加至 30.07 μA·cm^{-2}，显著提高了约 25 倍。这是 ZnO 和 CuO 之间形成 p-n 异质结一个有力的说明，这种结构使样品的光吸收增强，并有效分离了电子和空穴。此外，光电流的产生经历了三个过程：①光电流急剧上升达到峰值；②光电流迅速下降；③光电流达到稳定。这里认为是与光生电子、电子-空穴复合以及电子-空穴的生成与复合达到平衡有关。



(a) 伏安图(LSV)　　(b) 瞬态光电流

图 7　ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的伏安图和光电流响应

3　结论

采用水热法制备出高定向度且呈垂直排列的 ZnO NAs，通过电化学沉积将 CuO 纳米颗粒包裹在 ZnO NAs 表面，形成 ZnO@CuO 核壳 NAs 结构。与 ZnO NAs 相比，ZnO@CuO 核壳 NAs 的带隙明显变小，这使材料获得更好的光捕获能力；适量 CuO 颗粒的负载可以有效地分离电子与空穴，使材料的光电流密度显著增加。在沉积时间为 40 s 时，1 V vs. SCE 下，ZnO@CuO 核壳 NAs 的光电流密度是 ZnO NAs 的 3.37 倍。这种独特的异质结构一方面提高了材料对紫外光和部分可见光的光吸收，另一方面又优化了电子传输通道，使材料表现出良好的光电转换特性，在太阳能电池光阳极中具有良好的应用前景。

参考文献：

[1] 杨志春，吴　狄，剡晓波，等. 大面积钙钛矿薄膜制备技术的研究进展[J]. 材料导报，2021，35(1)：46-57.
Yang Zhichun，Wu Di，Yan Xiaobo，et al. Research progresses on the preparation technologies towards large-area perovskite thin films[J]. Materials Review，2021，35(1)：46-57.

[2] Kim J Y，Lee J W，Jung H S，et al. High-efficiency perovskite solar cells[J]. Chemical Rev.，2020，120(15)：7867-7918.

[3] Pan H，Zhao X J，Gong X，et al. Advances in design engineering and merits of electron transporting layers in perovskite solar cells[J]. Materials Horizons，2020，7(9)：2276-2291.

[4] Luo J，Wang Y X，Zhang Q F. Progress in perovskite solar cells based on ZnO nanostructures[J]. Solar Energy，2018，163：289-306.

[5] Min H，Lee D，Kim J，et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO_2 electrodes[J]. Nature，2021，598(7881)：444-450.

[6] Ono L K，Liu S Z，Qi Y B，et al. Reducing detrimental defects for high-performance metal halide perovskite solar cells[J]. Angewandte Chemie，2020，59(17)：6676-6698.

[7] Mcgott D L，Muzzillo C P，Perkins C L，et al. 3D/2D passivation as a secret to success for polycrystalline thin-film solar cells[J]. Joule，2021，5(5)：1057-1073.

[8] Tan H R，Jain A，Voznyy O，et al. Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation[J]. Science，2017，355：722-726.

[9] 张　晨，张海玉，郝会颖，等. 氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用[J]. 物理学报，2020，69(17)：378-387.
Zhang Chen，Zhang Haiyu，Hao Huiying，et al. Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells[J]. Acta Physica Sinica，2020，69(17)：378-387.

[10] Saboor A，Shah S M，Hussain H. Band gap tuning and

applications of ZnO nanorods in hybrid solar cell: Ag-doped verses Nd-doped ZnO nanorods[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 93: 215-225.

[11] Zhang Q, Hou S W, Li C Y. Titanium dioxide-coated zinc oxide nanorods as an efficient photoelectrode in dye-sensitized solar cells[J]. Nanomaterials, 2020, 10(8): 1598.

[12] Zhong M, Chai L, Wang Y J. Core-shell structure of ZnO@TiO_2 nanorod arrays as electron transport layer for perovskite solar cell with enhanced efficiency and stability[J]. Appl. Surface Science, 2019, 464: 301-310.

[13] Song J X, Zheng E Q, Wang X F, et al. Low-temperature-processed ZnO-SnO_2 nanocomposite for efficient planar perovskite solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 144: 623-630.

[14] Tsarev S, Troshin P A. Surface modification of ZnO electron transport layer with thermally evaporated WO_3 for stable perovskite solar cells[J]. Synthetic Metals, 2020, 269: 116547.

[15] He D C, Fu Q M, Ma Z B, et al. Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO/zinc titanate core-shell nanorod arrays[J]. Mater. Res. Express, 2018, 5(2): 025006.

[16] Singh R, Singh P K, Bhattacharya B, et al. Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells[J]. Appl. Mater. Today, 2019, 14: 175-200.

[17] Kwangbae K, Ohsung S. Properties of urea added perovskite solar cells according to ZrO_2 electronic transport layer thicknesses [J]. J. of Korean Institute of Metal and Materials, 2021, 59(1): 67-72.

[18] 罗凯怡, 袁 欢, 刘禹彤, 等. Ag沉积的ZnO:Cu纳米颗粒的制备及高效光催化研究[J]. 材料导报, 2020, 34(4): 13-19.
Luo Kaiyi, Yuan Huan, Liu Yutong, et al. Synthesis of Ag deposited ZnO : Cu nanoparticles and study of their high photocatalytic performance[J]. Materials Reports, 2020, 34(4): 13-19.

[19] Vaiano V, Matarangolo M, Murcia J J, et al. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag [J]. Appl. Catalysis B: Environmental, 2018, 225: 197-206.

[20] Fu Q M, Peng J L, Yao Z C, et al. Highly sensitive ultraviolet photodetectors based on ZnO/SnO_2 core-shell nanorod arrays [J]. Appl. Surface Science, 2020, 527: 146923.1-146923.7.

[21] 崔晓莉. 半导体电极的平带电位[J]. 化学通报, 2017, 80(12): 1160-1170.
Cui Xiaoli. Flat band potential of semiconductor electrode[J]. Chemistry, 2017, 80(12): 1160-1170.

作者简介:

王 贺(1999—),男,硕士生,从事新能源材料方面研究;

黄金亮(1963—),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为新能源材料、先进功能陶瓷和非晶微晶合金。