

利用氧電漿處理調變氧化鋅奈米結構缺陷之研究

Study on Defect Modulations of ZnO Nanowires Using Oxygen Plasma Treatments

鍾雅婷¹、陳玠璋¹、呂明霈^{2*}、呂明諺^{3*}

Ya-Ting Chung¹, Chieh-Wei Chen¹, Ming-Pei Lu^{2*}, Ming-Yen Lu^{3*}

¹ 國立中正大學光機電整合工程研究所

¹ Graduate Institute of Opto-Mechatronics, National Chung Cheng University,
Min-Hsiung, Chia-Yi 62102, Taiwan

² 國家奈米元件實驗室

²National Nano Device Laboratories, National Applied Research Laboratories,
Hsinchu 300, Taiwan

³ 國立清華大學材料系

³Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University,
Hsinchu 300, Taiwan

*E-mail: mingpei.lu@gmail.com; mylu@mx.nthu.edu.tw

(Received Sep. 03, 2016; Accepted Sep. 20, 2016)

摘要

本實驗以高溫爐管成長的氧化鋅奈米線為例，TEM 和 XRD 的分析可知道氧化鋅奈米線為 wurtzite 單晶結構，而 X 光光電子能譜儀 (XPS) 的分析得知成長的奈米線含有高密度氧缺陷。我們把氧化鋅奈米線以電子束微影的方式製作成奈米元件，在氧電漿處理之後發現元件電流降低，我們透過低頻雜訊量測的分析可推得處理前和氧電漿處理 10 s、20 s 和 30 s 的氧化鋅奈米線的缺陷密度分別為 $3.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^1$ 、 $2.85 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^1$ 、 $1.36 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^1$ 和 $1.09 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^1$ 。

關鍵詞：氧化鋅、奈米結構、特性調變、缺陷密度

Abstract

ZnO nanostructures have been demonstrated to possess the excellent performances for diverse applications. However, defects in ZnO may lead to the poor performances during the operation. In present study, we implemented the modification of defect states of ZnO using oxygen plasma treatments. The ZnO nanowires grown by vapor-liquid-solid (VLS) method in vacuum furnace

were possessed the large amount of oxygen defects, which is confirmed by the X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) result. After the oxygen plasma treatments, the defects varied accordingly. The magnitude of current was decreased as the treatment time increased. Moreover, the degree of the defect density at dielectric/nanowire interface was investigated by using the low-frequency noise analysis, revealing that the defect density were $3.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 、 $2.85 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 、 $1.36 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ and $1.09 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ for as-grown, 10 s, 20 s and 30 s oxygen plasma-treated ZnO nanowires.

Keyword: zinc oxide, nanostructures, property modulation, defect density

一、前言

奈米科技 (Nanotechnology) 的研究在近 20 年蓬勃發展，材料在奈米尺度下因為量子侷限效應 (Quantum Confinement Effect) 使得材料特性與塊材時有所差異，另外，奈米材料的表面積對體積比 (Surface to Volume Ratio) 很大，材料的特性、反應性和感測能力也因此大幅的提升，因此有很多不同的應用可能被提出並深入探討。

氧化鋅 (ZnO)，具有寬直接能隙 (3.37 eV) 和大的激子束縛能 (60 meV)，是非常重要的氧化物半導體，其奈米結構更受到很多關注，有很大的潛力被應用在不同型態的元件上。氧化鋅奈米結構可於室溫下得到雷射發光 (Lasing Emission) 的特性^[1]，又氧化鋅多為纖鋅礦結構 (Wurtzite Structure)，其原子排列沒有軸對稱性 (Axial Symmetry)，因此氧化鋅具有壓電 (Piezoelectricity) 特性，相關研究證實此特性使氧化鋅奈米結構能作為奈米發電機 (Nano Generators)，將機械能轉變成電能^[2-4]。另外，氧化鋅奈米結構也可應用在發光二極體 (Light-Emitting Diodes, LEDs)^{[5][6]}、太陽能電池 (Solar Cells)^{[7][8]}、電晶體 (Transistors)^[9] 和感測元件 (Sensors)^{[10][11]}。

半導體的缺陷對發光和元件特性有很

大的影響，因此缺陷的調控顯得非常重^[12]。成長參數和環境會影響到材料缺陷的型態與密度，另外，後處理 (Post-Treatment) 也能調變缺陷密度進而影響特性。以氧化鋅為例，快速熱退火 (Rapid Temperature Annealing, RTA) 處理能有效消除氧缺陷讓氧化鋅的能隙發光增^[13]。而不同氣氛下的電漿處理 (Plasma Treatment) 也能提供氧化鋅缺陷的調變，氬電漿 (Ar Plasma) 處理會製造更多氧缺陷使電子元件特性提升^[14]，而氧電漿 (O₂ Plasma) 和氫電漿 (H₂ Plasma) 則能填補氧空缺和間隙的缺陷讓能隙發光增加^{[15][16]}。然而，後處理對氧化鋅奈米結構缺陷密度調變尚未有量化的研究，故研究中我們以氧電漿處理調變氧化鋅奈米線的缺陷密度，除了分析氧缺陷型態外，還以低頻雜訊電性量測計算氧化鋅奈米線缺陷密度的變化。

二、實驗設計

2.1 氧化鋅奈米線成長

研究中，我們使用三區水平真空爐管成長氧化鋅奈米線。首先，先將 300 nm SiO₂/Si 晶片利用電子束蒸鍍系統 (E-Beam Evaporator) 鍍上約 10 nm 的 Au 當作成長基板放置於爐管下流處 (Down-Stream)。電

子束蒸鍍的環境為 10^{-6} - 10^{-7} torr 再以電子束加熱蒸鍍源進行鍍膜。另外，將氧化鋅粉未 (ZnO Power, 99.99%) 和碳粉 (Graphite, 99.99%) 各 1g 均勻混合當做材料原料，放入坩鍋後置於爐管上游區 (Up-Stream)，碳粉的添加有助於氧化鋅的還原。原料和基板都放置於爐管對應的位置後即啟動機械幫浦，當爐管內壓力低於 10^{-3} torr 後通入 140 sccm 氩氣 (Ar) 和 50 sccm 氧氣 (O_2)。氩氣和氧氣分別為傳輸氣體 (Carrier Gas) 和反應氣體 (Reaction Gas)。管內壓力調控在 4 torr 約 10 分鐘後再啟動加熱系統，原料放置的溫區溫度為 1000 °C，基板則放置於 850~1000 °C 的溫區中。加熱持溫 1 小時後自然降溫便可得到氧化鋅奈米線。

2.2 材料分析

成長的氧化鋅奈米線，我們先利用掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM, Hitachi S-4800) 分析表面形貌和奈米線尺寸，再以 X 光繞射分析儀 (X-Ray Diffractometer, XRD, Bruker

D2 phaser) 進行大面積晶體結構分析，而穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM, JEOL ARM 200 F) 用來得到詳細的奈米線原子排列與晶體訊息。研究中氧缺陷型態我們是以 X 光光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, ULVAC-PHI 1600) 進行分析。

2.3 奈米元件製備

我們將氧化鋅奈米線製作成元件再進行量測探討，元件製備流程示意圖如圖 1 所示。首先將氧化鋅奈米線以倒蓋敲的方式將奈米線落於鍍有外部電極的氧化矽基板上 [圖 1 (a)]，接著使用旋轉塗佈機塗佈光阻 (MMA EL11+PMMA A 5) 於基板上 [圖 1 (b)]，再使用電子束微影術 (E-beam Lithography, EBL) 得到所定義的電極圖形 [圖 1 (c)]。我們又以電子束蒸鍍系統蒸鍍 150 nm 鎳 (Ni) 作為元件電極 [圖 1 (d)]，lift-off 後就可完成氧化鋅奈米元件的製備 [圖 1 (e)]。

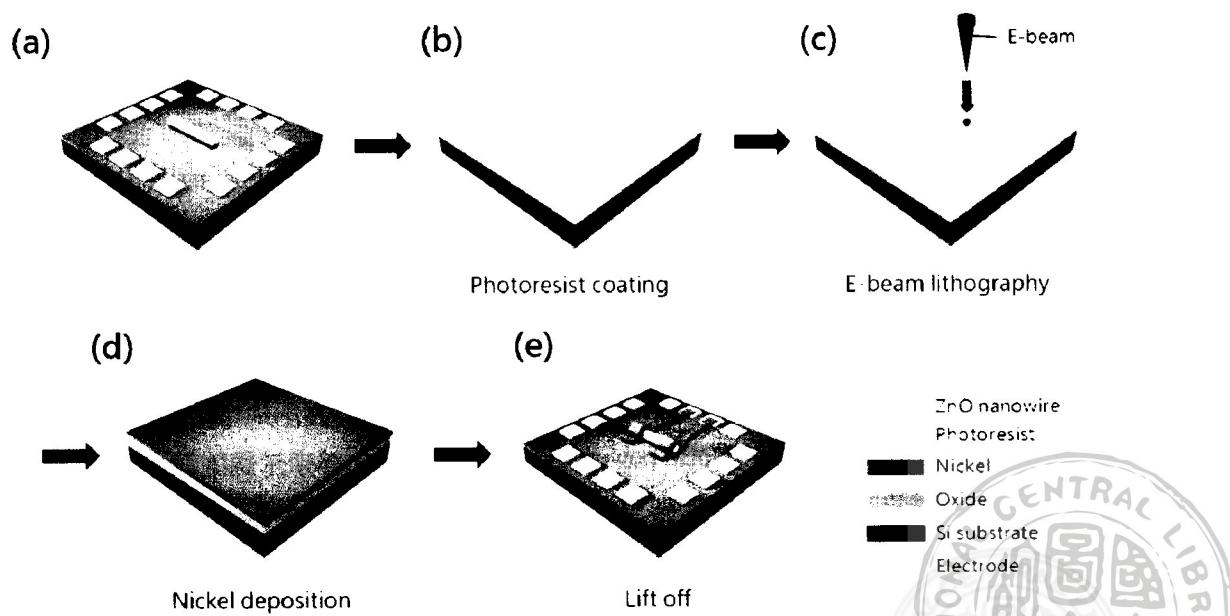


圖 1 氧化鋅奈米元件製備流程示意圖

2.4 氧電漿處理

研究中我們利用氧電漿處理調變氧化鋅奈米線的缺陷密度。首先將氧化鋅奈米元件放入氧電漿處理系統內 [圖 2 (a)]，待腔體進入真空狀態後，通入約 60 sccm 的氧氣，並將功率設置在 60 W，氧電漿處理時間分別為 10 s、20 s 和 30 s，處理後氧電漿會填補氧化鋅的氧缺陷，達成氧缺陷的調變，如圖 2 (b) 所示。接著再透過電性量測系統探討其電性上的差異與變化。

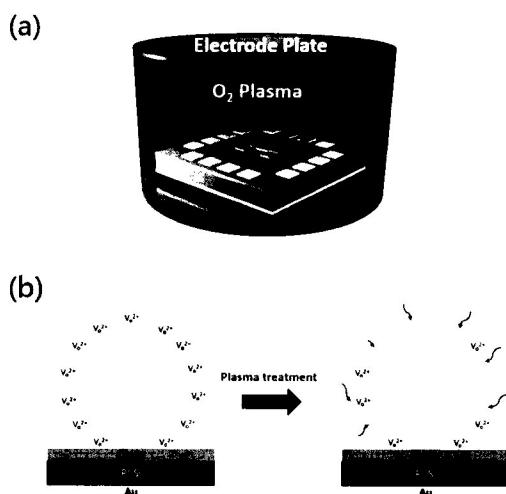


圖 2 (a) 氧電漿處理氧化鋅奈米元件示意圖，
(b) 氧電漿對氧化鋅缺陷填補示意圖

2.5 低頻雜訊量測 (Low-frequency noise measurement)

低頻雜訊分析使用半導體電性量測系統及動態頻譜分析儀進行低頻雜訊量測。將汲極端 (Drain) 電壓控制在 1V，調整不同閘極電壓得到雜訊功率頻譜密度 (Noise power density, SI) 的變化，根據 McWhorter 載子變動理論，進一步衍伸出描述奈米線光電晶體 (Nanowire phototransistor) 的載子數變動情形的公式 [式一]^{[17][22]}，

$$S_I = \frac{\pi R_{nw} q_m^2 k_B T N_t}{\alpha_t L_{nw} C_G^2 f} \quad [\text{式一}]$$

其中 R_{nw} 為奈米線直徑、 g_m 為電流增益值、 q 為電子的電量、 k_B 為波茲曼常數、 T 為絕對溫度、 L_{nw} 為奈米線的長度、 C_G 為單位長度的幾何閘極電容值 (Geometrical Gate Capacitance) 和 α_t 為穿隧參數，從文獻中可以得知約為 10^8 cm^{-1} ^{[18][22]}。最後得到氧化鋅奈米元件經由氧電漿處理之後的缺陷密度變化情形，低頻雜訊量測流程圖如圖 3。

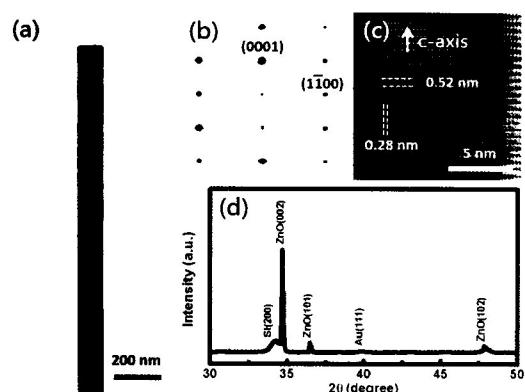


圖 3 氧化鋅奈米線的結構分析。(a) TEM 低倍影像圖，(b) 選區繞射影像和(c) 高解析晶格影像。(d) 則為 XRD 繞射分析結果

三、結果與討論

3.1 氧化鋅奈米線的結構與組成分析

實驗中氧化鋅奈米線的成長參數：通入 140 sccm 氣氣和 50 sccm 氧氣，材料原料和基板的溫度皆為 1000 °C，壓力維持在 4 torr，成長時間為 1 hr，和材料原料距離 30 cm 的基板可成長出均勻且高長寬比 (Aspect Ratio) 的氧化鋅奈米線。圖 4 (a) 為單根氧化鋅奈米線的 TEM 低倍影像，可以判斷此奈米線的直徑約為 60 nm 且具有相當平整的表面。圖 4 (b) 為相對應的選區繞射圖形 (Selected Area Diffraction Pattern, SAD)，單

一週期性的繞射點分佈可知氧化鋅奈米線為單晶 Wurtzite 結構的氧化鋅且氧化鋅奈米線以 (0001) 晶面堆疊成長。在圖 4 (c) 中的高解析 TEM 影像中的 0.28 nm 和 0.52 nm 的面間距可對應到氧化鋅的 (0001) 和 (1-100) 晶面，而可確定氧化鋅奈米線是沿著 c 軸成長，與選區繞射圖形的分析結果是吻合的。圖 4 (d) 為 XRD 分析結果，繞射峰值分別是 $2\theta=31.8^\circ, 34.5^\circ, 36.4^\circ, 47.6^\circ$ 和 56.6° ，除了 Si 基板和催化劑 (Au) 的繞射訊號外，其他的繞射峰可對應到氧化鋅材料 [JCPDS NO: 36145，纖鋅礦結構 (wurtzite structure)，晶格常數為 $[a=b=3.24986 \text{ \AA}, c=5.20662 \text{ \AA}]$ ，角度為 $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$]。

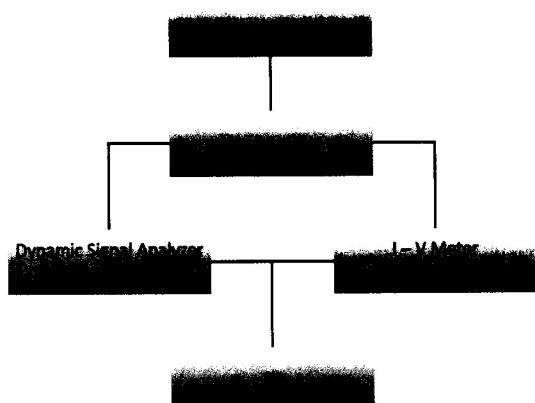


圖 4 低頻雜訊分析流程圖

要進一步探討氧電漿處理對於氧化鋅奈米線的發光特性、材料間的鍵結和成長材料的組成關係與變化，則使用 XPS 來進行分析。一般來說，XPS 分析分為兩個部分：一個是大範圍掃描 (Survey Scan)，一個是特定元素小範圍掃描 (Multiplex Scan)。Survey Scan 是以快速的掃描速率來分析材料間元素軌域的特徵訊號和對應的束縛能 (Binding Energy)；Multiplex Scan 是以較緩慢的掃描速率來分析特定元素軌域束縛能

與鍵結的關係。將未處理的氧化鋅奈米線進行 XPS 分析可以得到頻譜，根據日本表面協會 (SAJA) 提供的 COMPRO XPS 分析軟體和 O.Lupan et al. 的文獻資料^[19]，即可分析各峰值所對應到的元素和其軌域資訊。圖 5 (a) 為未處理的氧化鋅奈米線 XPS Survey Scan 結果，量測的束縛能範圍為 0-1250 eV，可以發現此頻譜中主要訊號有 Zn-2s、Zn-2p、Zn-3s、Zn-3p、Zn-3d 的 Zn 軌域訊號和 O 的軌域訊號 O-1s，而 Zn 和 O 即為氧化鋅奈米線的主要成分。圖 5 (b) 為 Zn-2p 軌域 Multiplex XPS 分析圖，其 Zn-2p_{3/2} 的束縛能是 1021.7 eV，Zn-2p_{1/2} 的束縛能是 1044.83 eV，兩個自旋軌道差為 23.13 eV，剛好對應到 Zn^{2+} 的離子價電態，符合氧化鋅材料的特性^[20]。另外，O-1s 軌域 Multiplex XPS 分析可以瞭解氧化鋅表面及內部與氧互相鍵結的不同型態比例，圖 5 (c) 為實驗中氧化鋅的 O-1s 軌域的分析結果，經由 curve fitting 可分成藍色與紅色兩個峰。藍色峰，峰值為 530.39 eV，是由氧和鋅離子以 Wurtzite 結構的鍵結所貢獻，其束縛能

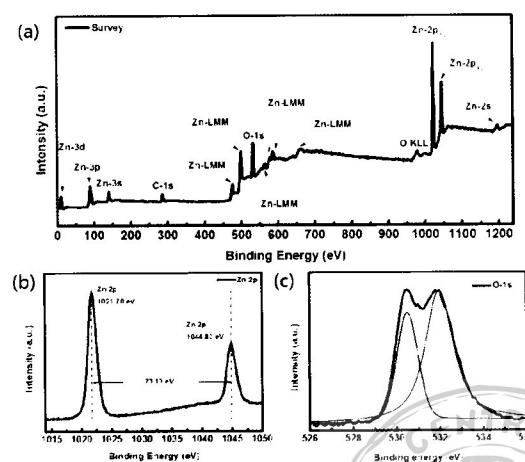
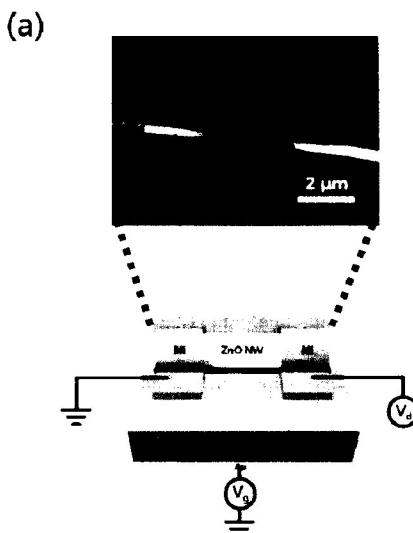


圖 5 氧化鋅奈米線的 XPS 分析。(a) Survey XPS 分析能譜圖，(b) 和 (c) Zn 和 O 軌域的能譜分析圖

最小，是個相對穩定的鍵結。而 531.88 eV 的紅色峰值則包含氧化鋅表面 O-H 鍵結、氧空缺 (Oxygen Vacancy) 和氧斷鍵 (Loosely Bound Oxygen) 的貢獻，此峰值大小跟氧化鋅的缺陷密度有很大的關係^{[20][21]}。因此透過這個分析我們可知道我們所成長的氧化鋅奈米線缺陷密度很高。

3.2 氧化鋅奈米元件於不同氧電漿處理時間的缺陷分析

將氧化鋅奈米元件放入氧電漿處理機當中，通入 60 sccm 的氧氣和設定 60 W 的功率，分別進行 10 s、20 s 和 30 s 的氧電漿處理再進行電性量測了解缺陷密度的變化。圖 6 (a) 為氧化鋅元件結構示意圖，內圖則為元件 SEM 影像。圖 6 (b) 為未處理前及氧電漿處理 10 s、20 s 和 30 s 的氧化鋅奈米元件電性量測結果，氧化鋅奈米元件經由氧電漿的處理之後，電子傳輸特性漸漸隨著處理時間增加而減少，最後呈現蕭特基元件的型態 [圖 6 (b) 內圖]。我們認為氧電漿中的氧離子和氧的自由基，隨著處理的時間加長，緩慢與氧化鋅奈米線表面上的氧缺陷進行鍵結和修補，氧缺陷對於氧化鋅



(b)

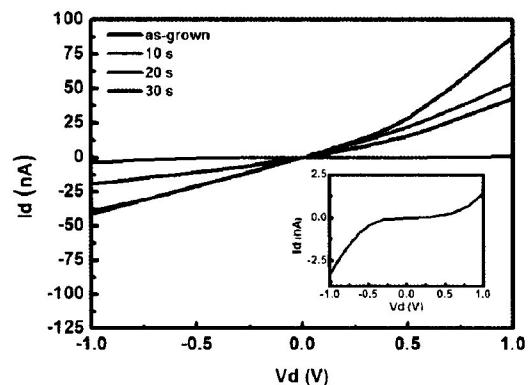


圖 6 (a) ZnO 元件結構示意圖，內圖為元件 SEM 影像。(b) 氧化鋅奈米元件在未處理和氧電漿處理 10 s、20 s 和 30 s 的 Id-Vd 電性量測結果

來說是一種施體的狀態 (Donor-like)，可提供載子的來源，當氧化鋅奈米線的缺陷減少時，能夠供給的載子也會減少，因此電性會變得比較差。

接著，我們利用低頻雜訊系統分析氧化鋅奈米元件在不同氧電漿處理時間後的功率頻譜，進一步分析其缺陷密度的差異。元件的操作狀態分為三階段 [圖 7 (a)]^[22]，

- (1) 關閉狀態 (Off state)：電子不導通的狀態。
- (2) 次臨界狀態 (Subthreshold state)：電子剛開始傳輸的狀態。
- (3) 累增狀態 (Accumulation state)：電子在接面區域開始累積的狀態。

相對應的能帶變化示意圖分別表示於圖 7 (b)、(c) 和 (d)。從 I_d, V_g 的電性圖上，電流隨著閘極電壓的增加，最後趨近於飽和的區域就是累增狀態區域，本實驗就是讓元件操作在累增狀態下，並且改變不同閘極電壓，使表面缺陷對電子進行捕捉和釋放，即可從電流的擾動及變化計算缺陷密度。

將 V_g 以每 5 V 的變化使其操作電壓 (V_{ov})

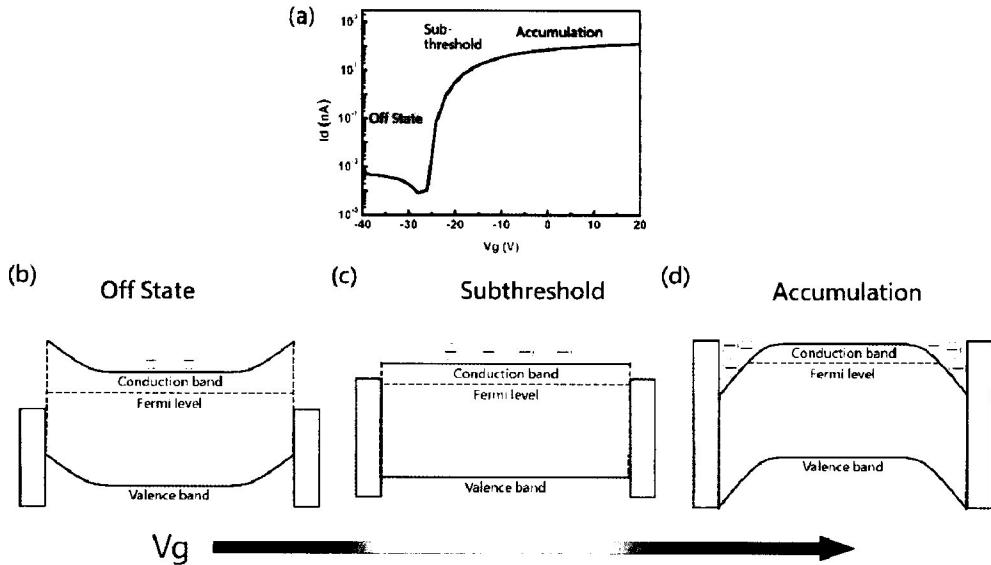


圖 7 (a) 氧化鋅奈米元件的 Id - V_g 量測結果。(b) 關閉、(c) 次臨界和 (d) 累增三個階段對閘極變化的能帶示意圖

$= V_g - V_{th}$) 在 -35 V 到 -50 V 之間，圖 8 (a) 為未用氧電漿處理前的元件在低頻雜訊分析後得到的功率頻譜密度量測圖，由於這是電流訊號的頻率域 (Frequency Domain)，每條功率頻譜密度的斜率皆會符合頻率的倒數 ($1/f$)，實驗統一以 10 Hz 為基準，將各斜率上與 10 Hz 相交的功率頻譜密度記錄，如圖 8，並透過 McWhorter 所提供的載子數變動情形的公式 (式一) 求出缺陷密度 N_t 。利用上述的低頻雜訊量測所得到的功率頻譜再經由計算可以得到氧化鋅奈米線未處理前和氧電漿處理 10 s、 20 s 和 30 s 之後缺陷密度的變化，如圖 8 (b)。而氧化鋅奈米元件的缺陷密度分別為 $3.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 、 $2.85 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 、 $1.36 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 和 $1.09 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ，可以明顯的發現氧化鋅奈米線的缺陷密度會隨著氧電漿處理時間增加而減少，減少了大約 $3.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 。從實驗結果我們清楚得知在氧電漿處理過後，氧化鋅能透過與氧離子的鍵結逐漸修補缺陷，使表面缺陷密度數量減少。

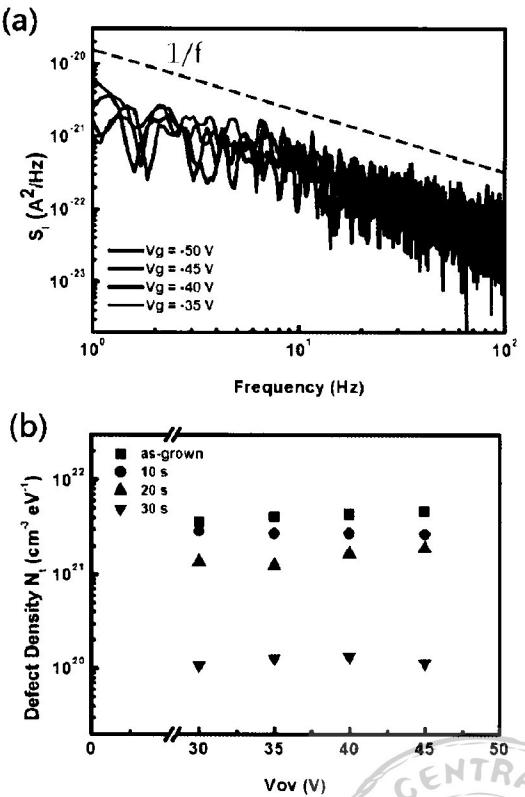


圖 8 (a) 氧化鋅奈米元件在氧電漿處理前的功率頻譜圖。(b) 氧化鋅奈米元件在不同氧電漿處理時間與操作電壓的缺陷密度變化比較圖

四、結論

本研究使用高溫真空爐管成長氧化鋅奈米線，透過 TEM 和 XRD 分析，用高溫爐管所成長出的氧化鋅奈米線擁有相當良好的結晶性，其繞射圖形為清晰且整齊排列的光點，沒有其他繞射環及雜亂的光點，得知其為單晶的氧化鋅且以 [0001] 的方向成長。接著以微影製程製備氧化鋅奈米元件，利用低頻雜訊量測計算氧電漿處理後的缺陷密度變化，未處理及氧電漿處理 10 s、20 s 和 30 s 的氧化鋅奈米元件，利用低頻雜訊量測計算，可知氧化鋅奈米線缺陷密度分別為 $3.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 、 $2.85 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 、 $1.36 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 和 $1.09 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 從實驗結果我們清楚得知在氧電漿處理之後，氧化鋅透過與氧離子的鍵結，缺陷逐漸修補，使表面缺陷密度數量減少。

參考文獻

- [1] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang, *Science* 292, 1897 (2001).
- [2] Wang Z. L. and J. H. Song, *Science* 312, 242 (2006).
- [3] M. P. Lu, J. Song, M. Y. Lu, M. T. Chen, Y. Gao, L. J. Chen and Z. L. Wang, *Nano Lett.* 9, 1223 (2009).
- [4] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang and Z. L. Wang, *Nature Nanotech.* 5, 366 (2010).
- [5] M. T. Chen, M. P. Lu, Y. J. Wu, J. Song, C. Y. Lee, M. Y. Lu, Y. C. Chang, L. J. Chou, Z. L. Wang, and L. J. Chen, *Nano Lett.* 10, 4387 (2010).
- [6] M. Y. Lu, Y. Zhang, L. J. Chen and Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 21, 2767 (2009).
- [7] X. M. Zhang, D. Golberg, Y. Bando and N. Fukata, *Nanoscale* 4, 737 (2012).
- [8] M. Y. Lu, C. Y. Tsai, H. A. Chen, Y. T. Liang, K. P. Chen, S. Gradečak, S. Gwo and L. J. Chen, *Nano Energy*. 20, 264 (2016).
- [9] J. Goldberger, D. J. Sirbuly, M. Law and P. Yang, *J. Phys. Chem. B* 109, 9 (2005).
- [10] Y. Hu, J. Zhou, P. H. Yeh, Z. Li, T. Y. Wei and Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 22, 3327 (2010).
- [11] M. Y. Lu, M. P. Lu, S. J. You, C. W. Chen and Y. J. Wang, *Sci. Rep.* 5, 15123 (2015).
- [12] H. B. Fan, S. Y. Yang, P. F. Zhang, H. Y. Wei, X. L. Liu, C. M. Jiao, Q. S. Zhu, Y. H. Chen and Z. G. Wang, *Chinese Phys. Lett.* 24, 2108 (2007).
- [13] S. Dhara, P. K. Giri, *Nanoscale Res. Lett.* 6, 1 (2011).
- [14] H. W. Ra, K. S. Choi, C. W. Ok, S. Y. Jo, K. H. Bai and Y. H. Im, *Appl. Phys. Lett.* 93, 033112 (2008).
- [15] H.-W. Ra, R. Khan, J. T. Kim, B. R. Kang, K. H. Bai and Y. H. Im, *Mater. Lett.* 63, 2516 (2009).
- [16] Y. Li, M. Zhong, T. Tokizono, I. Yamada, G. Bremond and J. J. Delaunay *Nanotechnology* 22, 435703 (2011).
- [17] A. L. M. *Semiconductor surface physics* (Literary Licensing, LLC (May 12, 2012)), pp. 207-228.
- [18] K. K. Hung, P.K. Ko, H. Chenming and Y.C. Cheng, *IEEE Trans. Electron. Devices* 37, 654 (1990).
- [19] O. Lupan, G. A. Emelchenko, V. V. Ursaki, G. Chai, A. N. Redkin, A. N. Gruzintsev, I. M. Tiginyanu, L. Chow, L. K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinricha and E. E. Yakimov, *Mater. Res. Bull.* 45, 1026 (2010).
- [20] F. Jamali-Sheini, R. Yousefi and K. R. Patil, *Ceram. Int.* 38, 6665 (2012).
- [21] J. B. K. Law and J. T. L. Thong, *Nanotechnology* 19, 205502 (2008).
- [22] Lu M-P, Lu M-Y, Wang Y-J. Low-frequency electrical fluctuations in metal–nanowire–metal phototransistors. *Nanotechnology* 25, 285202 (2014).