

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0284-04

ZnO 薄膜紫外探测器的光电性质

王 怡¹ 江 伟^{1,2} 邢光建¹ 武光明¹ 韩 彬^{1,2}

(¹ 北京石油化工学院数理系, 北京 102617; ² 北京化工大学材料科学与工程系, 北京 100029)

摘要 采用直流反应磁控溅射的方法制备 ZnO 薄膜,用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和紫外-可见光谱仪(UV-Vis)分别表征 ZnO 薄膜的晶体结构和表面形貌等特征。并用此材料制备 Au/ZnO/Au 金属-半导体-金属(MSM)结构光电导型 ZnO 薄膜紫外光探测器。实验结果表明,ZnO 探测器在360 nm出现明显光响应,其光电流为 2.5 mA,在5 V偏置电压下暗电流为250 μ A;ZnO 紫外探测器在 250~380 nm的紫外波段,探测器有很明显的光响应,且光电流响应比较平坦;在 380~430 nm区域,光响应明显下降;其光响应的上升与下降弛豫时间分别为20 s与 80 s。从光谱响应图中可以看出紫外(360 nm)比可见区(450 nm)的光响应高出 3 个数量级,薄膜表面存在的缺陷(如氧空位)在 ZnO 紫外探测器的光电效应中有重要作用。

关键词 薄膜;直流磁控溅射;ZnO 薄膜;金属-半导体-金属紫外探测器;光响应

中图分类号 TN36 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0284

Photocurrent of Ultraviolet Photoconductive Detectors with ZnO Thin Film

Wang Yi¹ Jiang Wei^{1,2} Xing Guangjian¹ Wu Guangming¹ Han Bin^{1,2}

(¹ Department of Mathematics and Physics, Beijing Institute of Petrochemical and Technology, Beijing 102617, China)
(² Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract ZnO thin film was prepared by direct current (DC) magnetron sputtering, whose properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and ultraviolet-visible spectrometer (UV-Vis). The photocurrent characteristics of the metal-semiconductor-metal (MSM) photoconductive ultraviolet detector with Au/ZnO/Au structure based on ZnO film were investigated. The results showed that ZnO UV detector had a higher photocurrent of 2.5 mA under the typical responsivity peaked at around 360 nm, the dark current was 250 μ A with the applied bias of 5 V. In addition, ZnO UV detector also had a higher photocurrent at the wavelength from 250 nm to 380 nm, and photoresponse obviously reduced between 380 nm and 430 nm. And a slow photoresponse with a rise time of 20 s and a decay time of 80 s was achieved. The ratio of UV (360 nm) photoresponse to visible (450 nm) one is about three orders from the spectra response. The neutralization of photogenerated holes by negatively charged oxygen ions plays a key role in the photoconductive characteristics of ZnO films.

Key words thin films; direct current magnetron sputtering; ZnO thin film; metal-semiconductor-metal ultraviolet detectors; photoresponse

1 引 言

近年来,随着航空航天以及环保、生物、天文学等领域的需求,加之材料工艺水平的提高,尤其是宽禁带半导体材料的逐步成熟,紫外探测器的研究受到广泛关注^[1~4]。ZnO 作为一种直接带隙宽禁带化合物半导体材料,其禁带宽度(3.37 eV)是 Si 的 3 倍^[5],在可见光和红外范围没有响应(长波截止波

长为365 nm),这对在红外和可见光背景下探测紫外光具有特殊意义,而且其热稳定性、化学稳定性好,能胜任高温和腐蚀性环境。较宽禁带材料 GaN 基紫外探测器,ZnO 不需要昂贵的外延生长方法,而且易于找到晶格匹配的衬底材料,成膜性强且薄膜的外延生长温度低^[6~8],具有激子复合能量高(60 meV)^[9]、电子诱生缺陷较低、阈值电压低等优

基金项目:北京市教委科技发展计划面上项目(KM200710017009)资助课题。

作者简介:王 怡(1965—),女,博士,教授,主要从事材料物理及半导体材料方面的研究。

E-mail: wangyi99@bipt.edu.cn

点^[10],有利于制作高性能的紫外光电探测器。

本文利用直流磁控溅射制备 ZnO 薄膜,并制成金属-半导体-金属(MSM)结构的光电导型探测器,然后对探测器的光电特性进行测量,研究 ZnO 紫外探测器的紫外光响应。

2 实 验

2.1 ZnO 薄膜的制备

实验采用沈阳科仪 JGP 型三靶共溅射高真空磁控溅射装置,通过直流反应磁控溅射方法,先在 Si 衬底上镀一层 SiO₂ 绝缘层,然后在 SiO₂ 表面上制备 ZnO 薄膜。实验以金属锌(纯度99.9%)为靶材,靶面直径为60 mm,靶厚为3 mm,Ar 为溅射气体,O₂ 为反应气体。实验中反应压强为0.8 Pa,反应氧分压比为10%,功率为150 W,衬底温度为500 ℃,薄膜沉积时间为60 min。每次溅射之前都预先在 Ar 中预溅射5 min左右,以除去靶表面氧化物。然后在 ZnO 薄膜上溅射一层薄 Au 实现电极接触,Au 膜厚为100 nm左右,接着采用光刻技术得到 Au 叉指电极,电极指长为2 mm,指宽为20 μm,指间隔为20 μm,光敏面积为4 mm×5 mm。MSM 光导型 ZnO 紫外探测器的结构如图1所示。

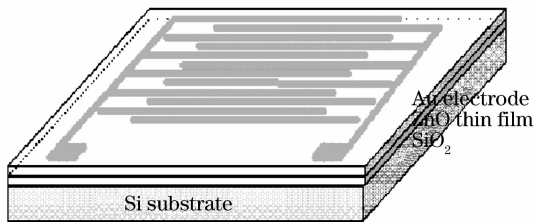


图1 MSM ZnO 紫外探测器结构示意图

Fig. 1 Schematic of ZnO UV detector with MSM structure

2.2 ZnO 薄膜的表征

薄膜晶体结构由 SHIMADZU XRD-7000 型 X 射线衍射仪(XRD)测试;ZnO 薄膜的表面微观形貌与粗糙度分别由 JSM-6330E 型场发射扫描电镜(SEM)及 CSPM-4000 型扫描探针观测;其紫外吸收光谱用 UNICO UV-2100 型紫外可见分光光度计测试;ZnO 紫外探测器的光电特性由 Agilent E5272A 半导体参数测试仪测量。

3 结果与讨论

3.1 ZnO 薄膜的表征

图2为所制备 ZnO 薄膜的 XRD 图谱。可以看出,在34.6°处出现 ZnO 的(002)衍射峰,薄膜为 *c* 轴

择优取向生长(*c* 轴垂直于衬底表面),这是由于 ZnO 薄膜(002)晶面具有最低的表面自由能^[11],薄膜的结晶方向向具有较低表面自由能方向择优生长,易形成(002)晶面^[12]。

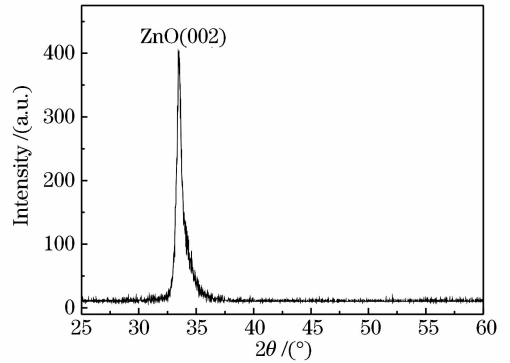


图2 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD of ZnO thin film deposited on Si substrate

图3为 ZnO 薄膜原子力显微镜(AFM)图。可以看出,薄膜表面颗粒大小一致,分布均匀紧密,ZnO 晶粒表面粗糙度为2.85 nm。所得 ZnO 薄膜为柱状结构,柱状晶垂直于衬底生长,结合薄膜的 XRD 衍射图,薄膜为 *c* 轴(001)择优取向。

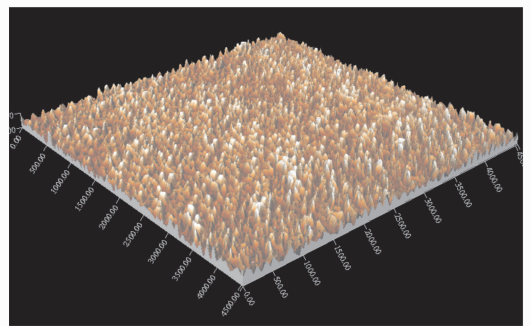


图3 ZnO 薄膜的 AFM 图

Fig. 3 Atom force microscope (AFM) image of ZnO thin film

图4是 ZnO 薄膜的透过率与吸收光谱。可以看出,薄膜的透过率在80%以上,在紫外区380 nm 附近出现陡峭的吸收边,说明材料在紫外光范围内有良好的吸收能力,适合制作紫外探测器。由透过吸收光谱可以得到 ZnO 薄膜的禁带宽度约为3.24 eV。

3.2 ZnO 薄膜的紫外探测器的光电特性

图5为有无紫外光照时 Au/ZnO/Au 探测器的 *I-V* 特性曲线,紫外光照波长为360 nm,功率为5 μW。可以看出,在5 V偏压下测得平均暗电流约为250 μA,其线性关系表明金属 Au 与 ZnO 薄膜能形成良好的欧姆接触。暗电流与文献[1]相比相对较

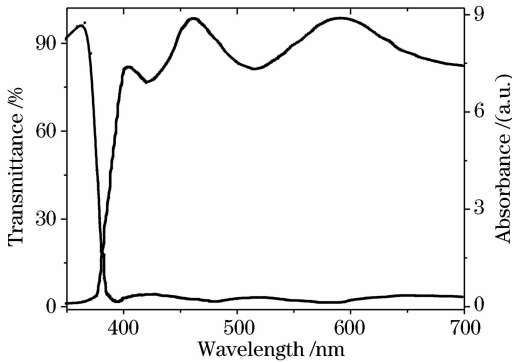


图 4 ZnO 薄膜的透射比与吸收光谱

Fig. 4 Transmittance and absorption spectra of ZnO thin film

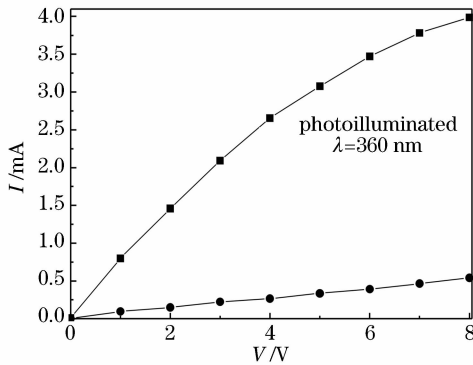


图 5 探测器的 I-V 特性曲线

Fig. 5 I-V characteristic of detectors

大,表明薄膜中存在诸多的本征施主缺陷(如氧空位与间隙锌)。缺陷越多(氧空位与间隙锌的浓度越大),暗电流则越大^[13]。在 5 V 下其光电流约为 2.5 mA,响应度为 500 A/W,而偏压高于 5 V 时,响应度趋于饱和 I-V 没有呈明显的线性关系,表明扫描效应^[14]达到所加偏压 5 V。

图 6 为探测器光电流与照射光波长之间的关系。采用 30 W 的氙灯作为光源由光栅单色仪得到单色光,偏压为 3 V。可以看出,在 250~380 nm 的紫外波段,探测器有很明显的光响应,且光电流响应比较平坦;在 380~430 nm 区域,光响应明显下降;当波长大于 430 nm 时,光电流响应又再次趋于平坦,且响应度较 250~380 nm 区域下降约 3 个数量级。光导探测器的响应度决定于量子效率及光电导增益(响应度与增益成反比)。1) ZnO 薄膜表面的缺陷在其禁带间隙中诱发许多深能级,在光照时光生空穴向金属-半导体界面处迁移,并被表面态捕获使其带正电荷,导致金属半导体接触势垒高度降低引起光电导增益;2) 器件阴极与阳极间有较宽的间距(20 μm),导致两个肖特基势垒中间存在中性区(相

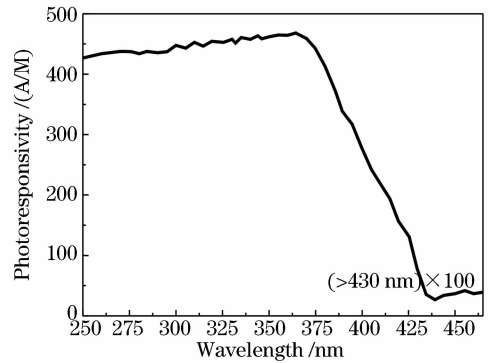


图 6 ZnO 紫外探测器的光响应特征

Fig. 6 Spectral response of the ZnO UV detector

当于一段光电导),同样可以引起增益。为提高探测器的响应度,应尽量减小薄膜表面缺陷及指间距所引起的光电导增益。

图 7 是电压为 3 V 时所测样品的紫外光时间响应,ZnO 探测器光响应的上升弛豫时间约为 20 s,下降响应时间约为 80 s。响应时间较长是由于广泛分布于纳米晶体中的缺陷陷阱的存在造成的,这些缺陷起到复合中心的作用。为提高响应时间,应该尽量减少晶体缺陷,提高探测器对波长的敏感性。同时应缩短叉指电极的指间距,这样光生载流子可以迅速地内建电场分离,提高响应时间。

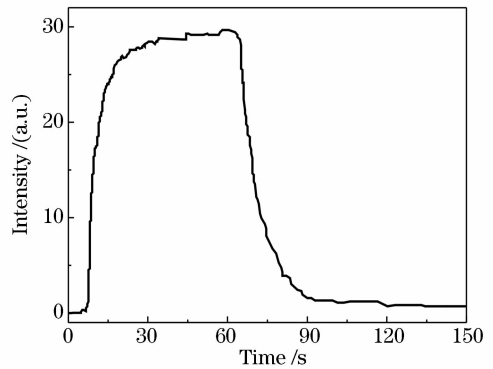


图 7 ZnO 紫外探测器的时间响应

Fig. 7 Temporal response of ZnO UV detectors

4 结 论

采用直流磁控溅射方法制备 MSM 光导型 ZnO 紫外探测器研究其紫外光响应。实验结果表明,金属 Au 与 ZnO 薄膜能形成良好的欧姆接触,在 5 V 偏压紫外光照下光电流约为 2.5 mA。ZnO 紫外探测器在 250~380 nm 范围有很明显的光响应特性;其光响应的上升与下降弛豫时间分别约为 20 s 与 80 s。薄膜中存在的本征施主缺陷(如空位氧与间隙锌)在其光电效应中有重要作用,为提高 ZnO 紫外探测器

的灵敏度和稳定性,应尽量减少晶体的缺陷,同时缩短叉指电极的指间距。

参 考 文 献

- 1 X. G. Zheng, J. P. Zhao, D. Chen. Photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO films [J]. *Applied Surface Science*, 2006, **253**:2264~2267
- 2 Xu Ziqiang, Hong Deng, Juan Xie. Ultraviolet photoconductive detector based on Al doped ZnO films prepared by sol-gel method [J]. *Applied Surface Science*, 2006, **253**:476~479
- 3 K. W. Liu, J. G. Ma, J. Y. Zhang *et al.*. Ultraviolet photoconductive detector with high visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film [J]. *Solid-State Electron.*, 2007, **51**:757~761
- 4 L. J. Mandalapu, F. X. Xiu, Z. Yang. Ultraviolet photoconductive detectors based on Ga-doped ZnO films grown by molecular-beam epitaxy [J]. *Solid-State Electron.*, 2007, **51**:1014~1017
- 5 Zhao Peng, Zhou Xuchang, Hong Yan *et al.*. Fabrication and testing of bulk ZnO photoconductive detector [J]. *Infrared Technology*, 2007, **29**(10):567~569
赵 鹏,周旭昌,洪 雁 等. 体晶 ZnO 光导探测器制备与测试 [J]. *红外技术*, 2007, **29**(10):567~569
- 6 M. Razeghi, A. Rogalski. Microstructure modification of ZnO thin films during annealing treatment [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**:7433~7436
- 7 Lü Jianguo, Ye Zhizhen. ZnO films synthesized by solid-source chemical vapor deposition with *c*-axis parallel to substrate [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2003, **24**(1):253~256
吕建国,叶志镇. 固体源化学相沉积生长 *c* 轴平行于衬底的 ZnO 薄膜[J]. *半导体学报*, 2003, **24**(1):253~256
- 8 Xin-Li Guo, Hitoshi Tabata, Tomoji Kawai. Pulsed laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **223**(1):248~252
- 9 D. C. Look, D. C. Reynolds, Z. Q. Fang *et al.*. Point defect characterization of GaN and ZnO [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 1999, **66**(1-3):30~35
- 10 D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones *et al.*. Time-resolved photoluminescence life time measurements of the free excitons in ZnO [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(4):2152~2155
- 11 I. Ferguson, C. A. Tran, R. F. Karlicek Jr *et al.*. GaN and AlGaN metal-semiconductor-metal photodetectors [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 1997, **50**:311~314
- 12 M. Razeghi, A. Rogalski. Semiconductor ultraviolet detectors [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, (79):7433~7438
- 13 Khan M. Asif, J. N. Kuznia. High-responsivity photoconductive ultraviolet sensors based on insulating single-crystal GaN epilayers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(23):2917~2922
- 14 R. D. Mckeag, S. S. M. Chan, R. B. Jackman. Poly crystalline diamond photoconductive device with high UV-visible discrimination [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(15):2117~2122