

MSM 结构 ZnO 紫外探测器的制备与性质

赵春雨², 张吉英^{1*}, 王晓华², 申德振¹,
姚 斌¹, 赵东旭¹, 张振中¹, 李炳辉¹

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033

2. 长春理工大学 高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要: 采用射频磁控溅射在石英衬底上制备了 *c* 轴择优取向的 ZnO 薄膜, 利用蚀刻技术制备了 MSM 结构的光导型紫外探测器。在 3 V 偏压下, 器件的暗电流小于 250 nA, 光响应峰值在 370 nm, 响应度是 0.34 A/W。其紫外 (360 nm) 与可见光 (420 nm) 的抑制比为 4 个数量级。器件的光响应时间上沿仅为 20 ns。

关键词: ZnO 薄膜; MSM; 光导紫外探测器; 射频磁控溅射

中图分类号: O472.8 PACC: 8630J 文献标识码: A

1 引 言

近些年来, 紫外光探测器研究引起了人们的极大兴趣, 它们在天文学、火焰探测、电晕探测, 尤其在近距离空对空、地对空导弹预警等方面的应用迫在眉睫^[1~4]。ZnO 是一种宽带 II-VI 族直接带隙化合物半导体材料。室温下其禁带宽度约 3.37 eV, 具有较低的电子诱生缺陷、成膜性强且薄膜的外延生长温度低、具有优异的光学和电学特性, 并且原料易得、价廉、无污染, 是实现紫外探测器、蓝紫光发光二极管 (LED) 和激光二极管 (LD) 等光电子器件的首选材料之一。多种方法可用于制备 ZnO 薄膜, 如脉冲激光沉积 (PLD)^[5]、金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)^[6]、分子束外延 (MBE)^[7]、磁控溅射等。其中磁控溅射是一种简单的生长方法。因此, 利用磁控溅射法生长 ZnO 薄膜, 对于开发 ZnO 薄膜在光电子器件领域的潜在应用具有重要意义。至今, 由于稳定 p 型 ZnO 的困难, 阻碍了 ZnO p-n 结的光电器件发展^[8], 对紫外探测器而言, MSM 结构探测器不需要进行 p 型掺杂, 结构简单, 造价低, 易于集成, 并且具有高灵敏度和高响应度等特点而受到青睐。ZnO MSM 结构紫外

探测器包括光导型 (欧姆接触) 和光伏型 (肖特基) 两种。2000 年 Liu Y 等^[9] 利用 MOCVD 方法在蓝宝石衬底上生长 ZnO 薄膜并制备出光电导型紫外光探测器, 光响应时间分别为 1 μs (上沿) 和 1.5 μs (下沿), 5 V 偏压下低频光响应度达到 400 A/W, 使该类器件的性能大大提高。Zheng 等^[10] 用 PLD 方法制备了 MSM 结构的 ZnO 光电导紫外光探测器, 入射光强为 0.3 μW 时, 峰值电流高达 2.8 mA, 但该器件响应时间较长, 上升时间达到 5 min, 而下降时间达到 7 min。Xu 等^[11] 用射频磁控溅射法在石英衬底上生长 ZnO 薄膜并制作出 MSM 结构光电导型紫外探测器, Al 作为插指电极, 该探测器在 5 V 偏压下的光响应度 (峰值 365 nm) 为 18 A/W, 比 Liu Y 等人的小, 但响应时间显著缩短, 尤其是上升时间为 100 ns, 下降过程在 500 ns 内降至峰值的 1/3。2007 年 Liu 等^[12] 利用磁控溅射制备了上升时间为 20 ns, 下降时间为 10 μs 的 MSM 结构 ZnO 紫外探测器, 也使上沿时间显著缩短。在此文中, 我们报道了用射频磁控溅射在石英衬底上生长了 *c* 轴择优取向的 ZnO 薄膜, 并制备了 MSM 结构的光导型 ZnO 紫外探测器。其器件的光响应速度很快, 分别为 20 ns (上沿) 和 250 ns (下沿)。

收稿日期: 2008-05-22 修订日期: 2008-08-24

基金项目: 国家重点基金 (50532050); 国家“973”计划 (2008CB307105, 2006CB604906); 国家自然科学基金 (60676059, 60506014); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-07-0122) 资助项目

作者简介: 赵春雨 (1982-), 男, 吉林长春人, 主要从事半导体光电子学的研究。

*: 通讯联系人: E-mail: zhangji53@vahoo.com.cn Tel: (0431) 86176322

2 实 验

用射频磁控溅射在 SiO_2 衬底上生长 ZnO 薄膜。生长前,用丙酮和无水乙醇分别超声清洗 SiO_2 衬底 5 min,再用去离子水冲洗并用氮气吹干。高纯度 99.999% 的锌压成 90 mm 直径, 10 mm 厚的锌靶,靶和衬底的距离是 50 mm,衬底温度保持在 400 °C,生长室背底真空低于 3×10^{-4} Pa。在薄膜生长的时候保持生长室内的生长压力为 1.0 Pa,射频功率 150 W,高纯的 Ar 气 (5 N 纯)和 O_2 气 (5 N 纯)由质量流量计控制在 60/20 sccm 的流量下输送到生长室。以 6 nm/min 的速率生长薄膜,厚度在 300 nm。用日本理光电机公司的 Omax-RA 型旋转 Cu 靶 12 kW 的 X 射线衍射仪 ($\lambda = 0.154178$ nm)做 θ -2 θ 扫描,判定 ZnO 的晶体结构。为了制备 MSM 结构器件,在 ZnO 薄膜上真空蒸镀 Au 膜,膜厚 200 nm,再采用刻蚀技术获得叉指电极。MSM 电极的指长是 500 μm ,指宽 5 μm ,指间距 2 μm 。器件由 I - V 测量表明 Au 与 ZnO 薄膜形成欧姆接触。PL 谱由 Jobin Yvon 公司的 LABRAM-UV 紫外优化的微区喇曼光谱仪进行测量。

3 结果与讨论

图 1 给出了射频磁控溅射制备 ZnO 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 谱,由图中可看出样品只在 34.4° 附近出现了一个衍射峰,为六角结构 ZnO 的 (002) 衍射峰,它的半峰全宽为 0.6° ,并没有其他衍射峰出现。这个结果表明所制备的 ZnO 样品

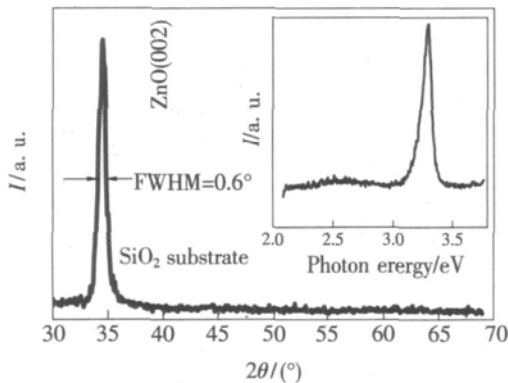


图 1 磁控溅射方法在 400 °C 生长的 ZnO 薄膜的 XRD 谱,插图是 ZnO 的室温 PL 谱

Fig 1 XRD spectra of ZnO film prepared by rf magnetron sputtering on quartz at 400 °C. The inset shows the room temperature PL spectra of ZnO thin film.

为纤维状结构,具有 c 轴择优取向,而相对较宽的 XRD 衍射峰半峰全宽则表明 ZnO 薄膜的结晶质量有待改善。图 1 中的插图为 ZnO 薄膜室温下的 PL 谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 325$ nm)。 ZnO 在 3.3 eV 处有一个很强的发光峰,来源于 ZnO 的带边发射,发光峰的峰值半峰全宽 (FWHM) 是 80 meV。此外在 2.5 eV 处有一个弱的缺陷发光,这个缺陷发光与氧空位或者锌间隙有关。

图 2(a) 是 ZnO MSM 器件的 I - V 特性曲线。在 3 V 偏压下,测得的平均暗电流是 ~ 1.0 nA。暗电流对于探测器来讲至关重要,高的暗电流会产生大的噪声,降低探测器的信噪比 (S/N),因为在运行频率不是很高的情况下,散粒噪声超过了 Johnson 和 $1/f$ 噪声,散粒噪声占主导,信噪比就和暗电流成比例变化^[13]。在我们的器件中可以通过 ZnO 薄膜生长质量的提高以及 M-S 界面质量的提高来降低其暗电流。图 2(b) 是 ZnO 紫外探测器的光谱响应。用 150 W 的氙灯作为入射光源。在 370 nm 出现最大的光响应,探测器的响应度是 0.34 A/W,光响应截止边在 380 nm,而且在紫外区域 (300~370 nm) 探测器都有很高的响应。但从图 2(b) 中可以看到,器件的光响应边变

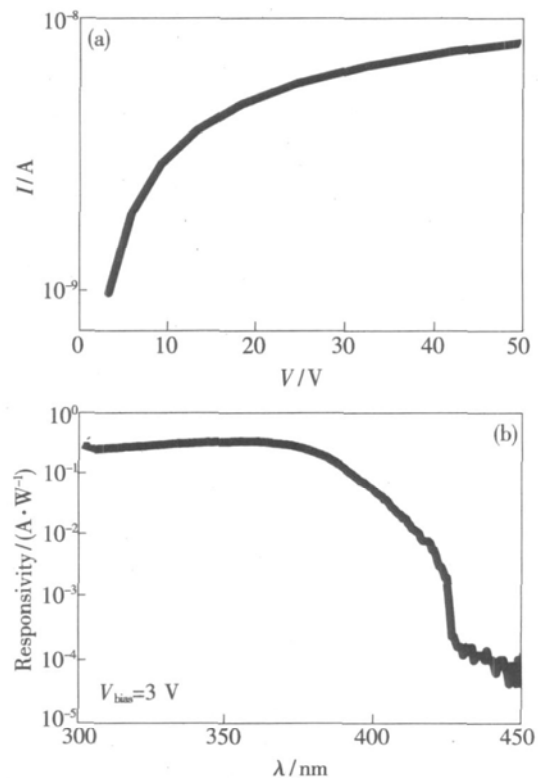


图 2 ZnO MSM 紫外探测器的暗电流 (a) 和它的光谱响应谱 (b)

Fig 2 Dark current (a) and spectral response (b) of ZnO MSM UV detectors

化很缓, 从 425 nm 开始有响应, 一直到响应峰值 370 nm, 这表明在我们生长的 ZnO 薄膜中, 存在较多的缺陷能级, 这一现象与图 1 中 ZnO 衍射峰半峰全宽较宽的结果一致。用脉宽为 10 ns、波长为 266 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器作为光源测试了器件的瞬态响应谱线, 如图 3 所示。从图中给出的器件光响应时间变化中看到在 3 V 偏压下 10% ~ 90% 的上升时间和下降时间是 20 ns 和 250 ns。接近 20 ns 的上升时间是受激光器脉宽限制, 而下降时间则与 RC 常数有关。很多物理效应可以造成光电导型紫外探测器响应信号的缓慢衰减, 光伏型紫外探测器的响应时间主要由 RC 常数决定, 因为这类器件在结区会产生很大的电容, 但是对于光导型紫外探测器来说, 其光导型的电容 (C) 可以忽略, RC 时间常数就可忽略, 所以 20 ns 的上升时间主要受激光器的脉宽限制。而响应时间下降沿缓慢的主要原因是受渡越时间和空穴陷阱引起的过剩的少子寿命影响。这些陷阱态可能主要来源于 ZnO 薄膜内的缺陷以及器件制备过程中对表面的破坏所产生的表面态。此外,

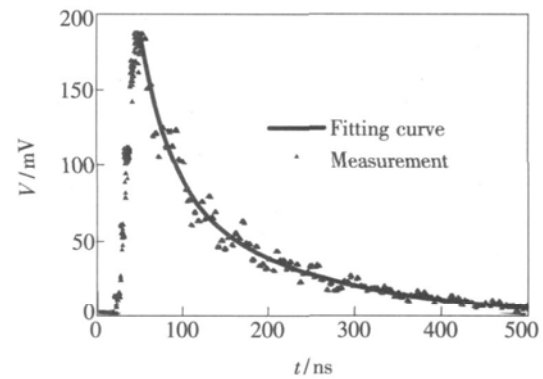


图 3 ZnO 紫外探测器的光响应时间谱线

Fig 3 Response time of the ZnO UV detectors

ZnO 表面对氧的吸附以及 ZnO 内部的晶界也可能是造成响应时间长的原因^[12]。

4 结 论

我们用射频磁控溅射在石英衬底上制备了 *c* 轴择优取向的 ZnO 薄膜和 MSM 结构光导型紫外探测器。3 V 偏压下光响应峰值在 370 nm, 光响应度为 0.34 A/W。而且, 3 V 偏压下器件的光响应时间 (上沿) 很快, 仅为 20 ns。

参 考 文 献:

- [1] Razeghi M, Rogalski A. Semiconductor ultraviolet detectors [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(10): 7433-7473
- [2] Goldberg Y A. Semiconductor near-ultraviolet photoelectronics [J]. *Semicond. Sci. Tech.*, 1999, **14**(7): 41-60
- [3] Ohta H, Hosono H. Transparent oxide optoelectronics [J]. *Mater. Today*, 2004, **7**(6): 42-51.
- [4] Jiang Dayong, Zhang Jiyang, Shan Chongxin, et al. Solar-blind photodetector based on MgZnO thin films [J]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2008, **29**(4): 743-746 (in Chinese).
- [5] Ryu Y R, Zhu S, Look D C, et al. Synthesis of p-type ZnO films [J]. *J. Crystal Growth*, 2000, **216**(1): 330-334
- [6] Bang K H, Hwang D K, Jeong M C, et al. Comparative studies on structural and optical properties of ZnO films grown on *c*-plane sapphire and GaAs (001) by MOCVD [J]. *Solid State Commun.*, 2003, **126**(11): 623-627.
- [7] Kumano H, Ashrafi A A, Ueta A, et al. Luminescence properties of ZnO films grown on GaAs substrates by molecular beam epitaxy excited by electron-cyclotron resonance oxygen plasma [J]. *J. Crystal Growth*, 2000, **214**(1): 280-283
- [8] Li Xin, Guo H, Tabata T, et al. Pulsed laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source [J]. *J. Crystal Growth*, 2001, **223**(1): 135-139.
- [9] Liu Y, Gorla C R, Liang S, et al. Ultraviolet detector based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD [J]. *J. Electronic Mater.*, 2000, **29**(1): 69-74
- [10] Zheng X G, Li S Q, Zhao J P, et al. Photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**(4): 2264-2267.
- [11] Xu Q A, Zhang J W, Ju K R, et al. ZnO thin film photoconductive ultraviolet detector with fast photoresponse [J]. *J. Crystal Growth*, 2006, **289**(1): 44-47.
- [12] Liu K W, Ma J G, Zhang J Y, et al. Ultraviolet photoconductive detector with high visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film [J]. *Solid-State Electronics*, 2007, **51**(5): 757-761.
- [13] Yang W, Vispute R D, Choopun S, et al. Ultraviolet photoconductive detector based on epitaxial $Mg_{0.34}Zn_{0.66}O$ thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(18): 2787-2789.

Fabrication and Properties of ZnO MSM UV Detectors

ZHAO Chun-yu², ZHANG Jirying¹, WANG Xiao-hua², LU Youming¹,
SHEN De-zhen¹, YAO Bin¹, ZHAO Dong-xu¹, ZHANG Zhen-zhong¹, LI Bing-hui¹

(1 Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2 State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract In recent years, ultraviolet (UV) photodetector has drawn a great deal of interest due to their potential application such as solar astronomy, fire alarm and combustion monitoring, missile plume detection, space-to-space transmission. Zinc oxide (ZnO) has large exciton binding energy (60 meV) at room temperature and a large band gap at room temperature (3.37 eV), and low power threshold for optical pumping at room temperature, high electromechanical coupling factor and high stability under hard conditions. ZnO is recognized as promising material in the ultraviolet (UV) detectors. High quality ZnO films can be obtained by various deposition techniques such as radio frequency (rf) magnetron sputtering technique, pulsed laser deposition (PLD), metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), and also molecular beam epitaxy (MBE). Among these techniques, the operation of radio frequency magnetron sputtering technique is simply and lower cost.

ZnO thin films were grown on quartz substrates using radio frequency (rf) magnetron sputtering technique. Before sputtering, the quartz substrates were cleaned in an ultrasonic bath with acetone, ethanol and de-ionized water at room temperature and the zinc (99.999%) target was etched with diluted nitric acid to remove the contamination. The base pressure of sputtering chamber was evacuated to be below 5×10^{-4} Pa and then filled to 1.0 Pa with mixed gases of 99.99% pure Ar and O₂, which were introduced into the sputtering chamber through a set of mass flow controllers with the rates of 60 and 20 sccm (standard cubic centimeter per minute), respectively. The target-substrate distance was maintained at 50 mm and the substrate temperature was controlled at 400 °C. The rate of deposition was adjusted so as to have a film thickness of nearly 400 nm during the film growth. The MSM structure with interdigitated configuration on the ZnO thin film was obtained by lithography and wet etching. It consists of 12 fingers at each electrode 5 μm wide and 500 μm long and have an interelectrode spacing of 5 μm. The θ-2θ XRD patterns of the ZnO films indicated that the highly c-axis oriented film was grown. The PL spectrum of the ZnO thin film taken at room temperature shows a luminescence peak at 3.3 eV. With the applied bias below 3 V, the dark current of the ZnO MSM UV detector is below 250 nA. The typical responsivity peaked at around 370 nm, and had values of 0.34 A/W. In addition, the UV (360 nm) to visible (420 nm) rejection ratio of around four orders can be extracted from the spectra response. Furthermore, the transient response measurement revealed its fast photoresponse with a rise time of 20 ns.

Key words ZnO thin films; MSM; photoconductive UV detector; radio frequency magnetron sputtering