2014年10月

Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology

文章编号: 2095-4980(2014)05-771-04

Al 掺杂 ZnO 紫外探测器的快速响应技术

邓意峰,刘浩,贾卓,邓宏

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

摘 要:通过交变电场下的紫外光响应测试,观察到 ZnO 基薄膜在 254 nm 紫外光激发下的 慢响应现象,并测量了响应时间常数。为提高 ZnO 基薄膜紫外探测器的性能,采用磁控溅射法, 制备了纯 ZnO 薄膜和掺 Al 浓度为 10 at.%(原子比例)的 ZnO 薄膜紫外探测器,测量了样品的频率 特性曲线。结果表明, Al 掺杂能有效地抑制 ZnO 薄膜的慢响应,实现探测器对紫外光的响应时间 常数 τ<25 μs 的快速响应。

关键词: ZnO 薄膜; Al 掺杂; 紫外探测器
 中图分类号: TN23
 文献标识码: A

doi: 10.11805/TKYDA201405.0771

Rapid response technologies of aluminum doped zinc oxide ultraviolet detector

DENG Yi-feng, LIU Hao, JIA Zhuo, DENG Hong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Device, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu Sichuan 610054, China)

Abstract: The response test to ultraviolet light is performed under alternating electric field. The slow response phenomenon of ZnO thin film is observed under the excitation by 254 nm ultraviolet light. And the response time constant is measured. The pure ZnO thin film and 10 at.%(atomic ratio) Al doping ZnO thin film ultraviolet detectors are prepared by using a magnetron sputtering method, in order to improve the ZnO thin film performance of UV detector. The frequency characteristic curves of the samples are tested. The results indicate that the Al doping technology can effectively restrain the slow response of the ZnO thin films, and can realize quick response of the detector to ultraviolet light with the response time constant $\tau < 25 \ \mu s$.

Key words: ZnO thin film; Al-doping; ultraviolet light detector

紫外探测技术具有虚警率低、隐蔽性高、无需低温冷却和扫描、体积小、质量轻等独特优势。紫外探测器 作为紫外告警、紫外军事通信、紫外侦察、紫外制导以及空间防务等系统的核心器件,具有极高的军事价值。 另外,在民用领域,紫外探测器可广泛应用于可燃气体和汽车尾气的监测、火灾监测、环境污染监测、细胞癌 变分析及 DNA 测试等,具有诱人的应用前景和巨大的发展潜力。近年来我国研究了氮化镓(GaN)^[1]、碳化硅 (SiC)等材料,但均因制作成本高昂等原因而限制了其实际应用。与之相比,ZnO 这种宽禁带半导体材料拥有更 大的激子束缚能(约为 60 meV),更强的抗辐射能力,更高的化学、热稳定性^[2-3]及优异的光电特性,因而被广泛 应用于紫外探测领域^[3-6],是制备光电器件的优良材料。

但 ZnO 薄膜作为紫外探测材料^[7-10],因其表面的空穴态密度较高,外部的氧分子可以通过从 ZnO 薄膜捕获 自由电子而吸附在薄膜的表面上。性能受氧气(特别是臭氧)影响较大,导致其光响应中存在慢速的氧吸附/光解 析过程。当外加紫外光时,薄膜内价带中的电子吸收到大于其禁带宽度 Eg 的光子的能量,会跃迁到导带产生 电子--空穴对,同时 O₂释放出负电荷变成 O₂,该光解析过程会导致慢速的响应^[11]。

本文为获得对 254 nm 紫外光快速响应的传感器,通过测试 ZnO 基薄膜在交变电场下的紫外光响应特性,观察到了慢响应现象。为提高 ZnO 基薄膜紫外探测器性能,采用磁控溅射法,制备了纯 ZnO 薄膜和掺铝的氧化锌(Aluminum-doped Zinc Oxide, AZO)薄膜紫外探测器,发现掺杂 Al 可以有效避免慢响应机制,进而实现快速响应的紫外光探测器。

1 实验

采用磁控溅射法制备了纯度 99.99% 的 ZnO 薄膜和 Al 掺杂量为 10 at.%的 ZnO 薄膜紫外探测器。溅射工艺 参数:氧氩比 40:40,功率 100 W,溅射时间 3 h,衬底温度 450 ℃。并在其上利用直流磁控溅射技术制作了 Cu 叉值电极,将该组样品视为样品 1(纯 ZnO)和样品 2(掺 Al 10 at.%)。磁控溅射制备的靶与基片距离为 120 mm。 基片为石英玻璃衬底,制备前使用去离子水、重铬酸钾洗液、丙酮和酒精对衬底进行超声清洗。

采用改变频率的方式测试样品的紫外光响应特性。测试所用实验仪器有: SG1638 多功能函数信号发生器、 波长为 254 nm 的紫外灯管、暗箱及 UT81B 型数字示波器。SG1638 多功能函数信号发生器提供 20 Hz~10 MHz 的交变电场。本实验采用波峰为 5 V 的正弦波进行测试。 90

2 实验结果及分析

2.1 ZnO 基紫外探测器的响应时间特性

由于 ZnO 基薄膜的紫外光响应中存在慢速的氧吸附/光解析 过程,采用改变频率的方式测量了其时间响应常数。图 1 为纯 ZnO 薄膜在交变电场下的光电流和暗电流,由图 1 可知,慢, 响应对应的时间常数为 $\tau=25 \mu s$,其峰值响应频率对应 40 kHz, 因此,慢响应过程是响应时间 $\tau>25 \mu s$ 的响应过程。在交变频率 大于 40 kHz 时光暗电流急剧减小,即慢响应过程逐渐消失。交 变电场频率大于 40 kHz 的响应过程为快响应过程。由于电子-空 穴响应在频率大于 40 kHz 时仍存在,属于快响应,即快响应存



thin film under alternating electric field 图 1 纯 ZnO 薄膜在交变电场下的光电流和暗电流

在于整个响应过程中。而慢响应是一个较慢的弛豫过程,随着交变频率不断增大,会在大于 40 kHz 频率处因跟 不上交变频率的变化而消失。

2.2 Al 掺杂对 ZnO 基紫外探测器光电性能的影响

120

图 2 是以 Al 掺杂量分别为 5 at.%和 10 at.%的 ZnO 薄膜为敏感材料的探测器在交变电场下的频率特性曲 线。图 1 中纯 ZnO 基薄膜紫外探测器样品在 0 到 40 kHz 内光暗电流呈现急剧上升,并在 40 kHz 处存在最大光 暗电流比为 8.1 μA:5.3 μA,但随着频率升高,光暗电流急剧下降,即样品在交变电场频率大于 40 kHz 时,慢响 应机制急剧减小至消失,光暗电流比趋于稳定。图 2(a)中,AZO(Al 5 at.%)基薄膜紫外探测器样品在 200 kHz 以 下频率范围内有较大的光暗电流比,100 kHz 处存在最大光暗电流比为 96 μA:1 μA。但电场频率高于 200 kHz 时光暗电流比趋近于 1,即光照无电流产生。图 2(b)中,AZO(Al 10 at.%)基薄膜紫外探测器的光电流和暗电流 随频率的变化趋势与纯 ZnO 薄膜探测器不同,在整个测试频率范围内慢响应机制几乎完全消失,在 40 kHz 处存在最大光暗电流比为 2.7 μA:0.1 μA,并在 0~400 kHz 频率范围内维持光暗电流比不变。表明在掺杂 Al 浓度为 10 at.%时,由于 Al³⁺束缚了氧缺位,抑制了氧的吸附,并且掺 Al 使薄膜中载流子浓度增大,费米能级上升至导带,使 AZO 薄膜成为简并半导体,受 Burstein 移动效应影响,其光学禁带宽度在一定程度上展宽^[12]。





Fig.2 Optical current and dark current for Al doped ZnO (5 at.% and 10 at.%) thin film samples of ultraviolet detector under alternating electric field

图 2 掺 Al(5 at.%和 10 at.%)ZnO 薄膜紫外探测器样品在交变电场下的光电流和暗电流

2.3 纯 ZnO, AZO(Al 10 at.%) 薄膜样品的 SEM 图分析

第5期

图 3 是纯 ZnO 和 AZO(Al 10 at.%)薄膜扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)形貌图,由图 可见,纯 ZnO 薄膜的晶粒间界清晰, AZO(Al 10 at.%)薄膜的表面颗粒明显变小,粒径约为 60 nm,晶粒生长致 密。即当掺 Al 浓度为 10 at.%时, AZO 颗粒粒径明显细化,表面均匀平整,薄膜变得更加致密。表明该 AZO(Al 10 at.%)薄膜性能更加优异,能够制备性能稳定的快速响应紫外探测器。



Fig.3 SEM pictures of pure ZnO(0 at.%),AZO(10 at.%) thin films 图 3 纯 ZnO(0 at.%),AZO(Al 10 at.%)薄膜 SEM 形貌图

2.4 纯 ZnO, AZO(Al 10 at.%)薄膜的光谱响应曲线及紫外探测器实物图

在偏压 3 V 下测试纯 ZnO, AZO(Al 10 at.%)紫外探测器的光谱响应曲线,如图 4 所示。

如图 4(a)所示, 纯 ZnO, AZO(Al 10 at.%)紫外探测器样品的响应光波段主要在 300 nm~400 nm 的紫外波段, 纯 ZnO 样品的响应度较高, 响应峰值达到 5.9 A/W, 出现在 359 nm 处; 而 AZO(Al 10 at.%)紫外探测器样品的

响应峰值下降到 1.9 A/W,出现 在 380 nm 处,即其在紫外光阶 段有明显吸收峰,并且在 254 nm 处,相比纯 ZnO 样品,仍有较大 的吸收峰,约为 1.0 A/W,能够 对 254 nm 紫外光有较大的吸 收。图 4(b)为 AZO(Al 10 at.%)薄 膜制备的紫外探测器,上述结果 表明 AZO(Al 10 at.%)材料制备的 紫外敏感探测器具有响应快速的 紫外吸收特性。





(b) sample of ultraviolet detector

Fig.4 Ultraviolet detector spectral response curves of pure ZnO, AZO(Al10 at.%) and the sample picture 图 4 纯 ZnO,AZO(Al 10 at.%)紫外探测器的光谱响应曲线及探测器实物图

3 结论

通过改变交变电场频率的测试方法,观察到 ZnO 薄膜紫外探测器光响应中存在时间常数 τ=25 μs 的慢响应 机制。为抑制该慢响应机制,对 AZO 薄膜紫外探测器进行测试,结果表明,当掺 Al 浓度为 10 at.%时, ZnO 薄 膜紫外探测器可以有效抑制慢响应机制,更好地实现探测器对紫外光的快速响应。

参考文献:

- [1] 康瑞凯,李林,范亚明,等. 预辅 Al 及 AlN 缓冲层厚度对 GaN/S(111)材料特性的影响[J]. 中国激光, 2013,40(1):158–162. (KANG Rui-kai,LI Lin,FAN Ya-ming, et al. Auxiliary Al and AlN buffer layer thickness on GaN/Si (111), the influence of material properties[J]. Chinese Journal of Lasers, 2013,40(1):158–162.)
- [2] 李宝珠. 宽禁带半导体材料技术[J]. 材料加工与设备, 2010(187):5-10. (LI Bao-zhu. Wide bandgap semiconductor material technology[J]. Equipment for Electronic Products Manufacturing, 2010(187):5-10.)
- [3] 韦敏,邓宏,王培利,等. ZnO 基紫外探测器的研究进展与关键技术[J]. 材料导报, 2007,21(12):1-5. (WEI Min,DENG Hong,WANG Pei-li,et al. The research progress and the key technology of ZnO based UV detector[J]. Materials Review, 2007,21(12):1-5.)

- [5] Nakano M, Makino T, Tsukazaki A, et al. Transparent polymer Schottky contact for a high performance visible-blind ultraviolet photodiode based on ZnO[J]. Journal of Applied Physics, 2008,93(12):123309-123309-3.
- [6] DU X Y,FU Y Q,TAN S C,et al. ZnO film thickness effect on surface acoustic wave modes and acoustic streaming[J]. Applied Physics Letters, 2008,93(9):094105-094105-3.
- [7] LI Y,Valle F D,Simonnet M,et al. High-performance UV detector made of ultra-long ZnO Bridging nanowires[J]. Nanotechnology, 2009,20(4):045501.
- [8] 李杰. MSM 结构紫外探测器的性能测试与研究[D]. 成都:电子科技大学, 2010:9-31. (LI Jie. Testing and research among MSM ultraviolet detector structure performance[D]. Chengdu:University of Electronic Science and Technology of China, 2010:29-30.)
- [9] 刘大博. MSM 结构 ZnO 紫外探测器的制备及光电性能研究[J]. 航空材料学报, 2012,32(3):63-66. (LIU Da-bo. The preparation and photoelectric performance research of ZnO ultraviolet detector among MSM structure[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012,32(3):63-66.)
- [10] 雷红文,张红,王雪敏,等. ZnO/ZnCdO和 ZnO/ZnMgO 超晶格的子带研究[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2013,11(3):
 480-483. (LEI Hong-wen, ZHANG Hong, WANG Xue-ming, et al. Research about superlattice subband of ZnO/ZnCdO and ZnO/ZnMgO[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2013,11(3):480-483.)
- [11] 曹东,蒋向东. 基于 AZO 晶种的 ZnO 纳米线生长及紫外光电特性研究[M]. 成都:电子科技大学, 2011. (CAO Dong, JIANG Xiang-dong. UV light photoelectric properties research of ZnO nanowires growth based on AZO seed[M]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2011.)
- [12] WEI Min, DENG Hong, DENG Xue-ran, et al. Structure and optical properties of Al_xZn_{1-x}O alloys by sol-gel technique[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(5):755-759.

作者简介:



邓意峰(1991-),男,成都市人,在读硕士研究生,研究方向为电子薄膜与集成器件. email:360023342@qq.com. **刘** 浩(1989-),男,河北省邯郸市人, 在读硕士研究生,主要研究方向为材料科学与 工程.

贾 卓(1983-),男,山西省长治市人, 在读硕士研究生,主要研究方向为材料科学与 工程.

邓 宏(1963-),男,成都市人,博士, 教授,主要研究方向为电子材料与器件.