

文章编号: 1007-4627(2015)01-0069-04

ZnO 紫外探测器的研究

杨磊^{1, 2}, 王柱生¹, 李占奎¹, 刘凤琼¹, 王秀华¹, 陈翠红¹, 李海霞¹,
李荣华¹, 戎欣娟¹, 祖凯玲¹, 李春燕¹, 卢子伟¹

(1. 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 利用水热法生长的N型优质ZnO晶体材料蒸镀了Au、Ag、Al金属, 制备出金属-半导体-金属型(MSM)ZnO紫外探测器, 测试了五种接触类型的ZnO紫外探测器(Au-ZnO-Au、Ag-ZnO-Ag、Au-ZnO-Al、Ag-ZnO-Al、Al-ZnO-Al)在365 nm紫外光光照前后的I-V特性曲线。实验表明Au-ZnO-Au型、Ag-ZnO-Ag型的探测器的光电流是暗电流的100万倍, 因此, Au-ZnO-Au型、Ag-ZnO-Ag型的ZnO紫外探测器性能比Au-ZnO-Al、Ag-ZnO-Al、Al-ZnO-Al型的优越。ZnO材料的电阻率对ZnO紫外探测器的光电流有较大的影响。在相同偏压下, 电阻率越大, 探测器的光电流越小。

关键词: ZnO; 紫外探测器; 金属-半导体-金属

中图分类号: O571.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.32.01.069

1 引言

半导体材料的发展基本上分为三个阶段^[1-2]。第一阶段以半导体材料硅(Si)和锗(Ge)为主, 第二阶段以化合物半导体材料砷化镓(GaAs)、碲化镉(CdTe)、碳化硅(SiC)、磷化镓(GaP)、磷化铟(InP)等为主。第三阶段以宽禁带半导体材料碲化镉(CdZnTe, $E_g = 1.60$ eV)、闪锌矿结构碳化硅(3C-SiC, $E_g = 2.4$ eV)、氮化镓(GaN, $E_g = 3.44$ eV)、氧化锌(ZnO, $E_g = 3.3$ eV)、硒化锌(ZnSe, $E_g = 2.7$ eV)、多结晶钻石材料(CVD, $E_g = 5.47$ eV)等为主。ZnO作为一种宽禁带半导体材料, 激子结合能60 meV, 具有良好的高光电导特性, 近几年受到人们广泛的关注^[2-3]。ZnO半导体材料与GaN, SiC, ZnSe宽禁带半导体材料相比, 具有化学性质和热稳定性好、抗辐射损伤能力强、且原材料易得、制备成本低、电子诱发缺陷较低、成膜性能强、薄膜外延生长温度相对较低、生长工艺简便等一系列优点^[1, 3-4]。因此, ZnO成为光电研究领域的研究热点。

ZnO紫外探测器随着激光探测和红外探测技术的发展, 已成为当今军民两用光电技术探测器的主流^[5-6]。在军用方面, 紫外探测器可以用于紫外辐射监

测、导弹预警、飞行跟踪、紫外线制导、紫外线告警、紫外线通信和紫外线干扰等; 在科研及民用方面, 主要用于紫外天文学、燃烧工程、水净化处理、火焰探测、生物效应、天际通信和环境污染监测、医学等领域。

近年来, 国内对ZnO紫外探测器研究较多。浙江大学叶志镇等^[7-8]分别制作出以单晶硅和Al/Si(100)为衬底生长的ZnO薄膜为基底的光电导型和肖特基型ZnO基紫外探测器。电子科技大学的高晖等^[9]以P-Si(111)为衬底, 用水热法首次制得六棱微管ZnO, 并以此为有源区利用平面磁控溅射技术沉积得到掩n-ZnO肖特基势垒结紫外探测器。同时山东大学、电子科技大学、兰州大学等也对ZnO紫外探测器做了深入的研究, 但大部分利用玻璃衬底或硅衬底生长ZnO薄膜。

本文利用了中国科学院福建物质结构研究所提供的水热法生长的N型ZnO单晶材料制备出了金属-半导体-金属型(MSM)结构的紫外探测器。对不同ZnO参数不同结构的紫外探测器Au-ZnO-Au型、Ag-ZnO-Ag型、Au-ZnO-Al型、Ag-ZnO-Al型、Al-ZnO-Al型, 进行了365 nm紫外光光照前后I-V特性测试。测试结果表明, 中国科学院近代物理研究所自主研制的ZnO紫外探测器对紫外光敏感, 感光响应较好, 光电流比暗电流大得多, 尤其是Au-ZnO-Au型、Ag-ZnO-Ag型的

收稿日期: 2014-03-25; 修改日期: 2014-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11175223)

作者简介: 杨磊(1987-), 男, 甘肃张掖人, 硕士研究生, 从事半导体探测器的研制工作; E-mail: yanglei@impcas.ac.cn

通信作者: 王柱生, Email: wangzsh@impcas.ac.cn.

探测器的光电流是暗电流的 100 万倍，因此，Au-ZnO-Au 型、Ag-ZnO-Ag 型的 ZnO 紫外探测器性能最优，可以作为理想的紫外光探测器。

2 ZnO 紫外探测器的制备

2.1 ZnO 材料参数

中国科学院近代物理研究所研制的紫外探测器所用的材料是由中国科学院福建物质结构研究所利用水热法^[10]生长的 N 型 ZnO 单晶，尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm，电阻率分别为 157.89 Ω·cm(1#ZnO)、3.38 Ω·cm(2#ZnO)。

2.2 ZnO 紫外探测器的制备工艺

探测器的 I-V 特性是衡量其性能优劣的重要的指标之一^[11]。而探测器暗电流的大小主要取决于晶体表面的一系列技术处理^[12]。为了彻底清除 ZnO 晶体表面的蜡、油类、脂肪、有机灰尘、吸附在表面的气体、正负离子和金属 (Na, Ho, Au, Ag, Cu, Fe, Ni) 等杂质，我们做了一系列清洗实验工作，尽可能地使表面漏电流(暗电流)降到最小值。首先对 ZnO 晶体进行了初步的清洗，把 ZnO 晶体装在特制的聚四氟乙烯网篮架上，在超声波的作用下用丙酮、三氯乙烯(或甲苯)、丙酮、石油醚、无水乙醇、高纯去离子水进行清洗，再用大量的高纯去离子水反复冲洗，最后用 MOS 级甲醇脱水，置放在红外灯下或烘烤箱内烘干。随后在洁净室进行封装涂胶，涂胶封装后放置在洁净的烘箱内烘烤并逐渐升温到 120 °C，烘胶时间保持 12 h。在高真空镀膜机中进行蒸发 Au, Ag, Al(真空度 2×10^{-3} Pa) 完成，然后放置在洁净处 24 h 后进行测试。具体工艺流程为：清洗→高纯去离子水冲洗→甲醇脱水→封装涂胶→烘烤→蒸 Au, Ag 蒸 Al 电极引出→测试。

3 ZnO 紫外探测器性能的测试

利用上述工艺流程在 1#ZnO 材料的 Zn 面蒸镀 Au, O 面蒸镀 Al, 2#ZnO 材料 Zn 面蒸镀 Ag, O 面蒸镀 Al。1# 和 2#ZnO 材料在蒸镀金属时用十字掩模版将氧化锌材料表面的金属电极分成 4 个。图 1 中给出了 1# 和 2#ZnO 紫外探测器的结构示意图。ZnO 紫外探测器 I-V 特性的测试使用 Keithley 数字源表 2635A, 紫外光源借助于中国科学院光电技术研究所的 URE-2000S 双面紫外光刻机(可提供 365 nm 的紫外光)。搭建了简单的测试平台，ZnO 紫外探测器测试示意图如图 2 所示。

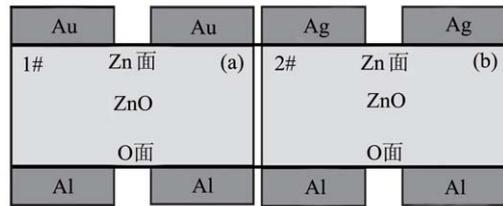


图 1 ZnO 紫外探测器结构图

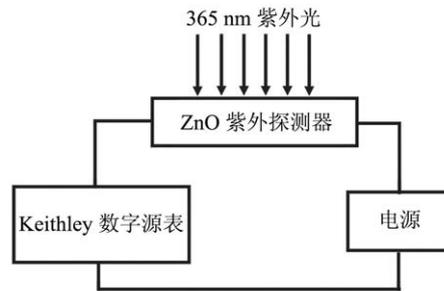


图 2 ZnO 紫外探测器的测试示意图

1#探测器 Au 与 Al 电极之间加工作电压 -5 ~ +5 V, 2# 探测器 Ag 与 Al 电极之间加工作电压 -7 ~ +7 V, 测试以上两个探测器在 365 nm 紫外光照前后电流的变化。图 3 为 1#ZnO 紫外探测器 (Au-ZnO-Au) 的紫外响应的 I-V 特性曲线图。结果表明，1#ZnO 紫外探测器 (Au-ZnO-Au) 在外加电压为 5 V 时的暗电流为 0.009 mA, 暗电流较小；在 365 nm 紫外光照下光电流为 0.47 mA, 电流明显增加，且光电流随电压的增加呈线性增加。2#ZnO 紫外探测器 (Ag-ZnO-Ag) 的基本结构是肖特基结，其暗电流和紫外光照后的 I-V 曲线图如图 4 所示，由图 4 中可以看出 2#ZnO 紫外探测器 (Ag-ZnO-Ag) 在外加电压 7 V 时的电流为 3.92 nA, 暗电流较小；在 365 nm 紫外光照下光电流为 4.5 mA, 其光电流是暗电流的 100 万倍以上，且在 0 ~ 2 V 电压时曲线平稳，但

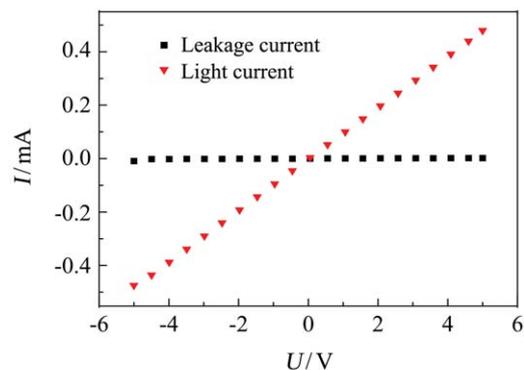


图 3 (在线彩图) 1#ZnO 紫外探测器 (Au-ZnO-Au) 紫外光响应的 I-V 曲线图

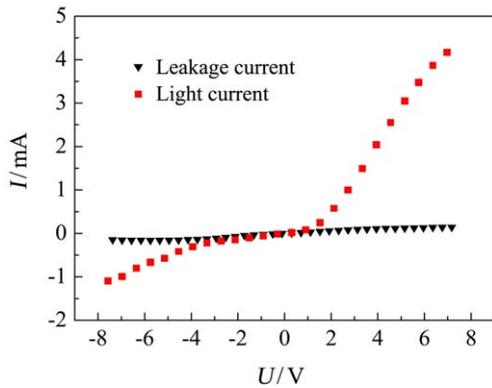


图 4 (在线彩图) 2#ZnO 紫外探测器 (Ag-ZnO-Ag) 紫外光响应的 I-V 曲线图

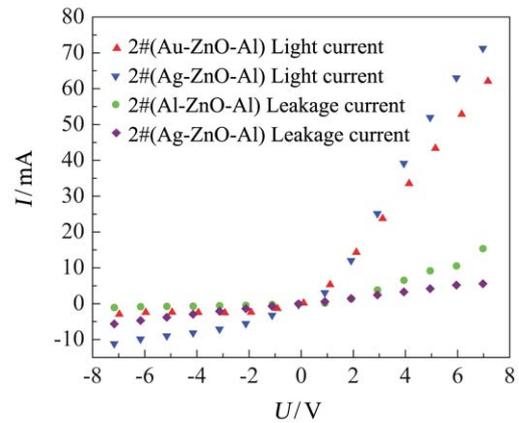


图 6 (在线彩图) 2#ZnO 紫外探测器 (Ag-ZnO-Al)、(Al-ZnO-Al) 紫外光响应的 I-V 曲线图

在外加电压大于 2 V, 随着外加电压的增加光电流呈非线性增加, 可以很明显看出金属 Ag 和 ZnO 形成了良好的肖特基接触^[10]。通过对图 3 和图 4 的紫外光响应曲线可以看出, 1#ZnO 紫外探测器 (Au-ZnO-Au) 和 2#ZnO 紫外探测器 (Ag-ZnO-Ag) 的暗电流非常小, 具有较好的紫外响应特性。

其次我们对 1#(Al-ZnO-Al)、(Au-ZnO-Al) 和 2#(Al-ZnO-Al)、(Ag-ZnO-Al) 结构的紫外探测器进行了紫外光照前后的 I-V 特性测试, 结果如图 5 和图 6 所示。测试结果表明, 这四种连接方式的暗电流明显比图 3 和图 4 中所示 1#(Au-ZnO-Au) 和 2#(Ag-ZnO-Ag) 的大很多, 这对探测器是非常不利的。其原因主要是在用水热法制备 ZnO 单晶材料时, O 面杂质和缺陷比 Zn 面多^[12-14]。

以上结果表明, 探测器的结构、金属的选择以及 ZnO 材料面的选择对 ZnO 紫外探测器的特性均有较大的影响, 在 ZnO 晶体材料的 Zn 面蒸镀金属 Au 和 Ag 后, 测试 Ag-ZnO-Ag 和 Au-ZnO-Au 的暗电流比蒸镀金属 Al 的 Al-ZnO-Al 要小很多, 所以在 ZnO 晶体的 Zn

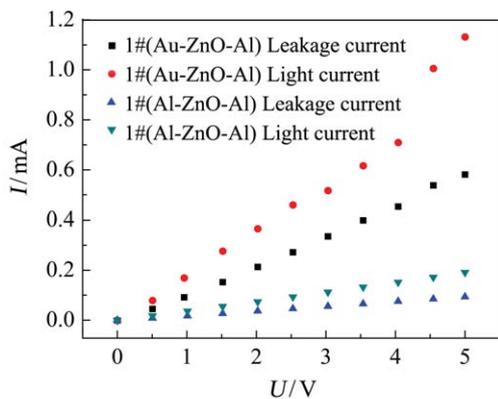


图 5 (在线彩图) 1#ZnO 紫外探测器 (Au-ZnO-Al)、(Al-ZnO-Al) 紫外光响应的 I-V 曲线图

面蒸镀金属 Au 和 Ag 后得到的 MSM 结构紫外探测器的性能最优。

4 讨论

ZnO 紫外探测器的探测原理是基于 ZnO 材料的光电效应^[9, 11]。半导体材料在一定波长的光照下会引起电子从价带到导带的跃迁, 使得半导体材料导带中的自由电子和价带中空穴增加, 从而使得导电性能增加, 即引起本征激发^[15-16], 发生本征激发的条件为: 光子的能量 $E \geq$ 半导体材料的禁带宽度 E_g 。 $E = h \cdot \nu = hc/\lambda$, h 为普朗克常量, c 为光速, λ 为光子波长。ZnO 的禁带宽度为 3.3 eV, 要引起 ZnO 材料的本征激发, 则必须满足: $hc/\lambda \geq 3.3$, 得 $\lambda \leq 376$ nm。即只有入射光的波长在 376 nm 以下才能使得 ZnO 材料发生本征激发, 376 nm 以下的光即为紫外光, 这就是 ZnO 材料可以作为紫外探测器的原因。

本实验中采用的入射光的波长为 365 nm, 发现探测器对 365 nm 的入射光反应灵敏, 在同样的偏压下, 光电流比暗电流大得多。这是因为 ZnO 晶体价带中的电子在 365 nm 紫外光照下受激发跃迁到了导带形成自由电子, 从而使得 ZnO 材料的导电性增强。对比 1#ZnO 探测器和 2#ZnO 探测器的实验结果, 发现 1#ZnO 探测器在同样偏压下的光电流比 2#ZnO 探测器的光电流小, 这是因为 1#ZnO 材料的电阻率较 2#ZnO 材料的电阻率大。1#ZnO 材料的电阻率为 157.89 $\Omega \cdot \text{cm}$, 2#ZnO 电阻率为 3.38 $\Omega \cdot \text{cm}$, 1#ZnO 探测器在测试电压为 5 V 时光电流为 0.47 mA, 而 2#ZnO 探测器在测试电压为 5 V 时光电流为 2.87 mA。可以看出 ZnO 材料的电阻率对 ZnO 紫外探测器的光电流有较大的影响。在相同偏压下, 电阻率越大, 探测器的光电流越小。

本实验采用的结构是普通的金属-ZnO-金属结构,与光产生作用的灵敏区为裸露的 ZnO 表面,灵敏区较小,但若是裸露的 ZnO 表面灵敏区太大则会导致两金属电极间的间隔太大,从而使光在 ZnO 材料中产生的光生载流子还未来得及在电极上收集就被晶体内部俘获了,所以对裸露的 ZnO 表面灵敏区即金属电极间的间距不能太宽也不能太窄,需一个折中的考虑。针对这一问题,可采用表面蒸镀又指电极的方式来更好的解决这一问题,从而进一步提高 ZnO 紫外探测器的性能。

5 展望

研制的 ZnO 探测器对紫外光非常敏感,尤其是 Au, Ag 与 ZnO 单晶接触形成的探测器表现出优良的特性。针对核物理实验中的粒子探测实验,研制的 ZnO 探测器与带电粒子的响应特性需要进一步探究。这也是 ZnO 探测器研究中的新方向。

参考文献:

- [1] ÖZGÜR Ü, ALIVOV Y I, LIU C, *et al.* Journal of applied physic, 2005, **98**: 041301.
- [2] KANG Dong-won, KUK Seung-hee, JI Kwang-Sun, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, **95**: 138.
- [3] PEARTON S J, NORTON D P, IP K, *et al.* Progress in Materials Science, 2005, **50**: 48.
- [4] BAGNALL Y, ZHU Z, YAO T, *et al.* Appl Phys Lett, 1997, **70**: 3.
- [5] FENG Shiwei, LI Pu, SONG Jingying, *et al.* Journal of Beijing University of Technology, 2007, **33**(7): 1401. (in Chinese)
(冯士维, 李璞, 宋静莹, 等. 北京工业大学学报, 2007, **33**(7): 1401.)
- [6] OHTOMO A, KAWASAKI M, KOIDA T, *et al.* Applied Physics Letters, 1998, **72**: 3.
- [7] YE Zhizhen, LI Bei, HUANG Jingyun, *et al.* Chinese J Luminescence, 2004, **25**(3): 283.
- [8] YE Zhizhen, ZHANG Yinzhu, CHEN Hanhong, *et al.* Acta Electronica Sinica. 2003, **31**: 1605. (in Chinese)
(叶志镇, 张银珠, 陈汉鸿, 等. 电子学报, 2003, **31**: 1605.)
- [9] GAO Hui, DENG Hong, LI Yan, *et al.* Chinese Journal of Luminescence, 2005, **26**(1): 128. (in Chinese)
(高晖, 邓宏, 李艳, 等. 发光学报, 2005, **26**: (1). 128.)
- [10] BASAK D, AMIN G, MALLIK B, *et al.* Journal of Crystal Growth, 2003, **256**(1): 73.
- [11] TOMOHARU N. Journal of Crystal Growth. 2011, **318**: 788.
- [12] LIN T k, CHANG S J, SU Y k, *et al.* Journal of Crystal Growth, 2005, **281**(2): 513.
- [13] FAN Xiaoling, LIU Juncheng, LIU Yunyan, *et al.* Laser and Infrared, 2009, **39**(5): 468. (in Chinese)
(范晓玲, 刘俊成, 刘云燕, 等. 激光与红外, 2009, **39**(5): 468.)
- [14] SARKAR A, CHAKRABARTI M, BHOWMICK D, *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2013, **25**: 1.
- [15] TANG Z K, WONG G K L, YU P, *et al.* Appl Phys Lett, 1998, **72**: 3270.
- [16] YANG Xiaotian, LIU Boyang, MA Yan, *et al.* Chinese Journal of Luminescence, 2004, **25**(2): 155. (in Chinese)
(杨小天, 刘博阳, 马艳, 等. 发光学报, 2004, **25**(2): 155.)

Study of ZnO Ultraviolet Detector

YANG Lei^{1,2}, WANG Zhusheng¹, LI Zhankui¹, LIU Fengqiong¹, WANG Xiuhua¹, CHEN Cuihong¹, LI Haixia¹,
LI Ronghua¹, RONG Xinjuan¹, ZU Kailin¹, LI Chunyan¹, LU Ziwei¹

(1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: ZnO ultraviolet(UV) detectors with Metal-Semiconductor-Metal(MSM) structure were fabricated by the vacuum evaporation of Au, Ag, and Al on the n-type ZnO single crystal, which was grown with hydrothermal synthesis method. Five types of MSM ZnO detectors(Au-ZnO-Au, Ag-ZnO-Ag, Au-ZnO-Al, Ag-ZnO-Al, Al-ZnO-Al) were illuminated with 365 nm UV light respectively, and their corresponding I-V(Current-Voltage) characteristics were measured. The UV photocurrent values for Au-ZnO-Au and Ag-ZnO-Ag detectors were 1×10^6 times than their dark current values, and these facts imply that the Au-ZnO-Au and Ag-ZnO-Ag detectors were rather good UV detectors compared to Au-ZnO-Al, Ag-ZnO-Al, Al-ZnO-Al detectors. The photocurrent of the MSM ZnO detectors was also sensitive to the cubic resistance of the ZnO crystal. And it's found that the higher resistance rate the ZnO crystal the smaller photocurrent value the detector under the same working voltage.

Key words: ZnO; UV detector; Metal-Semiconductor-Metal

Received date: 25 Mar.2014; Revised date: 18 Apr.2014

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(11175223)

Corresponding author: WANG Zhusheng, Email: wangzhsh@impcas.ac.cn.

<http://www.npr.ac.cn>