ZnO 基紫外探测器研究进展

邓宏¹[†] 徐自强¹ 谢娟¹ 李燕¹ 祖小涛² 李言荣¹

(1 电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054)(2 电子科技大学物理电子学院 成都 610054)

摘 要 近年来,直接带隙宽禁带半导体 ZnQ(3.37 eV)以其优越的光电特性而成为紫外探测领域研究中的新热 点. 文章介绍了不同类型的 ZnO 基紫外光敏探测器的结构和性能,并对 ZnO 基紫外光敏探测器的最新研究进展和应 用前景进行探讨和展望.

关键词 ZnO ,紫外探测器 ,量子效率 ,光响应度

Research progress in ZnO – based UV detectors

DENG Hong¹,[†] XU Zi-Qiang¹ XIE Juan¹ LI Yan¹ ZU Xiao-Tao² LI Yan-Rong¹ (1 School of Microelectronics and Solid – State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China) (2 School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract Recently, ZnO has been regarded as a promising material for UV detectors due to its wide direct bandgap energy of 3.37 eV and excellent optical and electrical properties. We describe the structure and performance of various types of ZnO – based UV detectors , and present a detailed overview of the latest research progress in this field.

Keywords ZnO , UV photodetector , quantum efficiency , spectral responsivity

1 引言

紫外探测器被广泛的应用于天文学、燃烧工程、 水净化处理、火焰探测、生物效应、天际通信及环境 污染监测等领域¹¹.紫外探测技术的关键是研制高 灵敏度、低噪声的紫外探测器.目前,已投入商用的 紫外探测器主要有紫外真空二极管、紫外光电倍增 管、紫外增强器、紫外摄像管和固体紫外探测器等, 其中常用的是光电倍增管和硅基紫外光电二极管. 硅基紫外光电管需要附带滤光片,光电倍增管需要 在高电压下工作,而且体积笨重、效率低、易损坏且 成本较高,对于实际应用有一定的局限性.因此,人 们开始关注宽带隙半导体紫外探测器.在过去十年 中,为了避免使用昂贵的滤光器,实现紫外探测器在 太阳盲区下(200—300 nm)工作,SiC、金刚石薄膜、 GaN 基和 ZnO 基等宽带隙半导体紫外探测器,已引 起研究人员的广泛重视^[2]. ZnO 是一种新型的直接带隙宽禁带半导体材 料,在室温时带隙为 3. 37 eV ,束缚激子能高达 60 meV^[3]. ZnO 与 GaN、SiC 等其他的宽带隙材料相比 有很高的化学和热稳定性、更好的抗辐射损伤的能 力、较低的生长温度、适合作长寿命器件等优点,特 别是 ZnO 基三元合金 $Mg_xZn_{1-x}O$,随 Mg 组分的变 化,可以使其带隙在 3. 3 eV(ZnO)到 7. 8 eV(Mg)连 续可调^[4],实现太阳盲区紫外光的探测,因此,对 ZnO 基紫外探测器的研究,具有重要实际意义.近年 来,文献中关于 ZnO 基紫外探测器的报道,主要集 中有 4 种类型 :pn 结型,肖特基型,光电导型和 $Mg_xZn_{1-x}O$ 紫外探测器.本文将分别对它们的原理、 特点和发展趋势进行综述.

 ^{*} 国家重点科学基础研究发展计划(批准号 51310Z094) 国家自然科学基金(批准号 160390073),四川省应用基础研究(批准号 05JY02906801)资助项目
2005 - 08 - 31 收到初稿 2005 - 10 - 31 修回

[†] 通讯联系人. Email hdeng@uestc.edu.cn

2 ZnO 基 pn 结型紫外探测器

Jeong 等人^[5]在 p-Si(100)上利用磁控溅射得到 n-ZnO 薄膜,制作出 pn 结型紫外探测器. 在紫外区 域 n-ZnO/p-Si 结型探测器在波长为 310 nm 的光照 下的光响应度为 0.5 A/W 同时,它还保持和增强了 Si 对可见光区域的光响应特性,因此这种 n-ZnO/p-Si 结型探测器可以适用于紫外和可见光波长区域.

2003 年, Ohta 等人^[6]报道了采用 n-ZnO/p-NiO 制作出的 pn 结型紫外探测器,该探测器在紫外区域 显示出很好的光响应特性,在波长为 360 nm 的光照 下,其光响应度为 0.3 A/W. Moon 等人^[7]在 GaAs 衬底上利用磁控溅射技术生长出一层 900 nm 的 p-ZnO,再在 p-ZnO 层上溅射一层 300 nm 厚的 n-ZnO, 首次制作出 pn 同质结型紫外探测器,其结构如图 1 所示.在 3V 偏压下, pn 同质结紫外探测器的光生电 流为 2 mA. 2005 年, Alivov 等人^[8]利用 p 型 6H – SiC 上外延生长出 n-ZnO 薄膜,制作出 n-ZnO/p-SiC 结型紫外探测器.探测器的漏电流小于 2 × 10⁻⁴ A/ cm²(-10V 偏压下),光响应度为 0.045A/W.



图 1 ZnO 基 pn 同质结紫外探测器

3 ZnO 基肖特基紫外探测器

对于 ZnO 肖特基结探测器来说,光电效应就是 在肖特基结特别是在 n – ZnO 耗尽区内由入射光量 子诱导产生电子 – 空穴对. 而量子效率则是衡量器 件光电效应的重要参数,量子效率是入射光所产生 的形成光电流的电子 – 空穴对的数目与入射光所产生 的形成光电流的电子 – 空穴对的数目与入射光的光 子数数目之比. 1986 年,Fabricius 等人^[9]首次利用 溅射的 ZnO 薄膜制作出上升时间和下降时间分别 为20 μs 和30 μs 的紫外光探测器,但器件的量子效 率和光响应度较低,分别为1%和3×10⁻³ A/W. 2001 年, Liang 等人^[10]采用 MOCVD 法在蓝宝 石上生长 ZnO 薄膜,制作出 ZnO 肖特基型 MSM 紫 外光探测器. 图 2 为该肖特基探测器的暗电流、光电 流的 *I-V* 曲线和器件表面结构的 SEM 图.5V 偏压和 波长为 368 nm 的光照下,该探测器有明显的光电流 响应,其光响应度为 1.5 A/W,漏电流大约为 1 nA. 探测器有一个快的响应时间,上升时间为 12 ns,下 降时间为 50 ns.



图 2 ZnO 肖特基探测器结构和 I-V 特性曲线

我们研究小组以 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 Ag 叉指状电极,从而制作了 Ag/n – ZnO 肖特基势垒结紫外探测器^[11]. 对该紫外 光探测器的暗电流和 365nm 波长光照下的光响应 和量子效率进行了测试,其结果表明:Ag 和 ZnO 六棱管间已形成肖特基接触,其有效势垒高度为 0.35eV. 无光照时,暗电流很小,当用 λ = 365nm 的 光照射 Ag/n – ZnO 肖特基结时,在5V 偏压和9V 偏 压时,光生电流分别为 25.6 μ A 和 57.9 μ A. 图 3 所 示为 Ag/n – ZnO 肖特基探测器的光响应及量子效 率曲线.可见 Ag/n – ZnO 紫外探测器有明显的光响 应特性和较高的量子效率,在 366nm 波长处,光响 应度达到最大值 0.161A/W,量子效率为 54.7%,其 指标超过了商用的 GaN 紫外探测器^[12].

4 ZnO 基光电导型紫外探测器

光电导型紫外探测器利用光生电子 – 空穴对在 电场中分离形成光电流,光生载流子被欧姆接触电 极收集的原理^[1]. Liu 等人^[13]在蓝宝石上采用 MOCVD 法生长出 1 μm 厚的 ZnO 薄膜,用 Al 作为 叉指状接触电极制作出 ZnO 基 MSM 紫外探测器. 探测器的暗电流很小,在波长为 365nm 的 Xe 灯照 射下,其光照电流和暗电流与外加偏压呈线性增长.



应及量子效率曲线

同时,探测器显示出较快的光响应速度,其上升时间 为 1 μs,下降时间为 1.5 μs. 在波长 300—500 nm 连 续光谱的照射下,该探测器在 373 nm 波长处有一陡 峭的截止边.在 5V 偏压下,探测器的光响应度为 400 A/W. Basak 等人^[14]采用简单的溶胶 – 凝胶工 艺在蓝宝石上利用旋涂法制备出 300 nm 厚的 ZnO 薄膜,通过蒸发 Au 作为欧姆接触电极,制备出 ZnO 基光电导型紫外探测器. Au 电极之间 ZnO 薄膜的 电阻值为 700 kΩ,当激发光源的波长为 350 nm 时, 探测器得到最大的光响应电流,光响应度达到最大 值 0.04 A/W,量子效率为 14%.

浙江大学叶志镇小组^[15]利用脉冲激光沉积 (PLD)在硅衬底上得到了高度 C 轴取向、高电阻率 的 ZnO 薄膜,由剥离技术制作出了 ZnO 光电导紫外 探测器的原型器件. Al 叉指状电极是由平面磁控溅 射技术沉积得到的. 金属铝和 ZnO 能形成很好的欧 姆接触,紫外探测器的电阻值在 100 kΩ 左右. 在 340—370 nm 紫外区域,其 5V 偏压下的光响应度为 0.5 A/W. 在波长从 340 nm 到 400 nm 的连续光谱 的照射下 ZnO 光导型紫外探测器有很明显的光响 应特性,其截止波长为 370 nm.

5 Mg_xZn_{1-x}O 基紫外探测器

ZnO 基三元合金 Mg_xZn_{1-x}O 随 Mg 组分的变 化,可以使其带隙在3.3 eV(ZnO)到7.8 eV(Mg)连 续可调,带隙变化对应的波长范围为160—375 nm, 这对实现 UV-B(280—320 nm)和 UV-C(200—280 nm)太阳盲区紫外的探测,具有重要意义.2001 年, Yang 等人^[16]在蓝宝石上采用 PLD 法生长出 Mg_{0.34} Zn_{0.66}O 薄膜,用 Cr/Au 做欧姆接触叉指电极,首次 制作出 Mg_{0.34}Zn_{0.66}O 基光电导型紫外探测器.探测 器的表面结构和 *I-V* 特性曲线如图 4 所示.在5 V 偏压和波长为 368 nm 的光照下,探测器的暗电流只 有 40 nA,光生电流 1240 nA,光响应度为 1200 A/ W. 2003 年,他们又报道了以 Mg_xZn_{1-x}O 材料为基, 制作的紫外探测阵列^[17],Mg_xZn_{1-x}O 中 Mg 的组分 x 从 0—1 分为 25 种,可以实现对 200 —380 nm 区域 不同波长的紫外光进行探测.



图 4 Mg_{0.34}Zn_{0.66} O 基光电导型紫外探测器的表面结构和 *I-V* 特性曲线

2005 年 Koike 等人^[18]采用分子束外延(MBE) 在 CaF₂ 缓冲层上生长出的 ZnMgO 合金薄膜 ,制作 出 Mg_xZn_{1-x}O 基紫外探测器 ,x 分别为 0 ,0.1 ,0.26 和 0.34. 它们的光响应谱随着 x 值的增加而向短波 长方向蓝移 ,分别在 375 nm ,350 nm ,315 nm 和 300 nm 出现截止边. 可以预见 ZnO 通过掺杂 ,对其带隙 进行调整 ,使探测器的吸收截止边按需求被控制在 特定的波长范围内 ,将成为 ZnO 基紫外探测器研究 中新的热点.

6 结束语

本文综述了不同类型的 ZnO 基紫外光敏探测 器的结构、性能和最新研究进展. ZnO 基紫外探测器 体积小,性能可靠,它的诸多优点决定了它将会在军 事和民用领域中发挥巨大作用.近年来,研究同时具 有检测和处理不同波长范围内信号的器件,特别是 在对太阳盲紫外区域中特定波长信号检测的需求逐 渐增大,这就要求制备探测器的材料需具有带隙可 调的性质.而ZnO 通过掺杂(Mg,Al),可以对其带隙 进行调整,实现对太阳盲区紫外光的探测,因此,以 掺杂ZnO 材料为基的紫外探测器将成为太阳盲区 紫外探测器研究中的新方向.

参考文献

^[1] Monroy E , Omnes F , Calle F. Semicond. Sci. Technol. , 2003 , 18:33

- [2] Xu Z Q, Deng H, Xie J et al. J. Sol Gel Sci. Techn., 2004, 36:223
- [3] Deng H , Russell J J , Lamb R N et al. Thin Solid Films , 2004 , 458 :43
- [4] Shan F K, Kim B I, Liu G X et al. J. Appl. Phys. , 2004, 95:4772
- [5] Jeong I S, Kim J H, Im S. Appl Phys Lett. , 2003 & (2): 2946
- [6] Ohta H , Kamiya M , Kamiya T et al. Thin Solid Films ,2003 , 445 :317
- [7] Moon T H , Jeong M C , Lee W et al. Appl. Surf. Sci. ,2005 , 240 :280
- [8] Alivov Y I, Ozgur U, Dogan S et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 86:241108
- [9] Fabricius H, Skettrup T, Bisgaard P. Appl. Opt. ,1986,25: 2764
- [10] Liang S , Sheng H , Liu Y et al. J. Cryst. Growth , 2001 , 225 : 110

·物理新闻和动态 ·

- [11] 高晖,邓宏,李燕. 发光学报,2005,26(1):135[Gao H, Deng H, Li Y. Chin. J. Luminescence, 2005,26(1):135 (in Chinese)]
- [12] Lee M L , Sheu J K , Lai W C. Appl. Phys. Lett. 2003 , 82 : 247
- [13] Liu Y, Gorla C R, Liang S et al. J. Electron. Mater. ,2000, 29 69
- [14] Basak D, Amin G, Mallik B et al. J. Cryst. Growth , 2003 , 256 :73
- [15] 叶志镇 涨银珠 陈汉鸿等. 电子学报 2003 31 :1605[Ye Z Z, Zhang Y Z, Chen H H et al. Acta Electronica Sinica, 2003, 31 :1605(in Chinese)]
- [16] Yang W , Vispute R D , Choopun S et al. Appl. Phys. Lett. , 2001 ,78 :2787
- [17] Takeuchi I , Yang W , Chang K S et al. J. Appl. Phys. , 2003 ,94 :7336
- [18] Koike K , Hama K , Nakashima I et al. J. Crystal Growth , 2005 , 278 : 288

自推进的液滴



当液体的温度远远地超过它的沸点(如水在 200℃—300℃)时,液体表面与 汽相间会形成一薄层,液滴可漂浮于该层并在其中作无规则的滑动.这种现象称 为'莱顿弗罗斯特效应 (Leidenfrost effect).最近美国 Oregon 大学的 H. Linke 教 授与他的澳大利亚合作者对此现象作了一些新的研究.他们让表面形成为锯齿 形,这时漂浮在蒸汽层中的液滴受到锯齿状表面力的作用会产生自推进的运动,

即由无规则的漂移变为有特定方向的运动. 也就是说 ,锯齿形表面的参差不齐使汽流具有一种改变方向的功能 ,从而导致了 液滴的自推进 ,在这种力的作用下液滴的移动距离可达到一米左右 ,还能发生一定的倾斜.

这个奇特的现象可以在许多不同的液体上实现,其中包括氮、丙酮、甲醇、乙醇和水等;出现这种现象的温度区间(从 -196℃—200℃)也很宽.这类自推进的液滴最实际的应用是可以对计算机的处理器进行冷却.研究者们认为将计算机中浪 费掉的热量用来激发出液滴(例如氮、丙酮等)的运动,让液滴有控制地通过处理器并将其冷却.这种冷却泵不需要引进附加 的能源和元件,只需要在处理器发热时触发一个控制开关使液滴开始流动即可.

(云中客 摘自 Physical Review Letters, 6 April 2006)

美国最热的实验室

位于美国新墨西哥洲的实验室内最近创造出了比任何已知星球内部温度都要高的温度,这个温度约为 20—30 亿开. 在 Sandia 国家实验室的 Z – Pinch (Z 箍缩器)上得到了这个温度记录.当时大量电荷贮存在一个称为 Marx 发生器的装置内,当 许多并联电容器被充电后,就迅速地转换为一组八百万伏电压的配置.这个过程被摄像机抓拍成像.如此巨大的放电过程形 成了一个二千万安培的大电流,在电流通过一串柱状电线时发生了向心聚爆.这些聚爆物质就达到了我们前面所述的高温, 同时还辐射大量的 X 射线能量.

为什么向心聚爆过程会达到如此高的温度?为什么能产生如此有效的 X 射线辐射(大约有 10%—15% 的电能可转化为 软 X 射线)这一系列问题目前还是一个待解的谜.

英国伦敦帝国学院的 M. Haines 教授和他的同事们认为他们已寻找到了一个答案. 他们认为,在巨大的电流通过热火球时,将火球内的物质激起了震荡,这时强磁场在物质中通过等离子体不稳定性引发出数量众多的小旋涡. 这些小旋涡依此地被等离子体的粘滞所阻尼. 在只有几纳秒的时间内,大量的磁能被转化成为等离子体的热能. 而非常重要的一点是,热离子的能量转移到了较冷的电子上,从而产生了以 X 射线形式的辐射能量.

(云中客 摘自 Physical Review Letters, 24 February 2006)