

光电器件

TiO₂/ ZnO 薄膜紫外探测器的光电特性

王 怡¹, 江 伟^{1,2}, 邢光建¹, 武光明¹, 李东临¹

(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: 采用射频磁控溅射的方法制备了 TiO₂/ZnO 复合薄膜,用 XRD、SEM 和 UV-Vis 分别表征 TiO₂/ZnO 薄膜的晶体结构、表面形貌及其紫外-可见光吸收谱。并用此材料制备了 Au/TiO₂/ZnO/Au 结构 MSM 光电导型薄膜紫外光探测器,研究其光电特性。实验结果表明, TiO₂/ZnO 紫外探测器在 5 V 偏压 360 nm 紫外光照下光电流约为 500 μA,其响应度为 100 A/W,平均暗电流约为 0.5 μA;由于 TiO₂/ZnO 复合薄膜之间的费米能级不同而形成的内建电场作用,减少了产生的光生电子与空穴的复合,得到较强的光电流,且其光响应的上升弛豫时间约为 22 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薄膜中的缺陷而造成的。结果表明 TiO₂/ZnO 可作为一种良好的紫外探测材料。

关键词: 射频磁控溅射; TiO₂/ZnO 薄膜; MSM 紫外探测器; 光响应

中图分类号: TN36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-5868(2009)04-0513-04

Photocurrent Characteristics of Ultraviolet Photoconductive Detectors with TiO₂/ ZnO Films

WANG Yi¹, JIANG Wei^{1,2}, XING Guang-jian¹, WU Guang-ming¹, LI Dong-lin¹

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

Abstract: TiO₂/ZnO thin films were prepared by RF magnetron sputtering and the properties were characterized by XRD, XPS, SEM and UV-Vis. The photocurrent characteristics of the MSM photoconductive ultraviolet detector with Au/TiO₂/ZnO/Au structure were investigated. The results show that under 5 V, 360 nm ultraviolet, its photocurrent and dark current are 500 μA and 0.5 μA respectively, and the responsivity is 100 A/W. TiO₂/ZnO UV detector owns a higher photocurrent due to the built-in electric field by different Fermi levels between TiO₂/ZnO films, which can effectively reduce the between photogenerated electrons and holes under ultraviolet region. The rising time and reducing time of photoresponse of TiO₂/ZnO UV detectors are measured to be 22 s and 80 s respectively. Analysis shows the long response time caused by the in the films. The sensitivity and stability of the photoresponse indicate that TiO₂/ZnO thin films are suitable to be UV detector material.

Key words: RF magnetron sputtering; TiO₂/ZnO thin films; MSM ultraviolet detectors; photoresponse

0 引言

近年来, TiO₂与 ZnO 等作为紫外探测材料已引

收稿日期: 2008-09-17.

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

起人们的关注。TiO₂是一种禁带宽度较大的半导体材料,锐钛矿相 TiO₂带隙约为 3.2 eV,具有较高的载流子迁移率^[1],但因 TiO₂禁带宽度较宽,受激发产生的电子和空穴易复合而产生暗电流,进而影响其光电转换效率^[2-3]。而 ZnO 作为一种直接带隙

宽禁带化合物半导体材料,其禁带宽度为 3.37 eV^[4-5],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。且其具有激子复合能量高(60 meV)^[6]、电子诱生缺陷较低、阈值电压低等优点^[7],能胜任高温和腐蚀性环境,有利于制作高性能的紫外光电探测器。实验表明薄膜的光电性能与其化学组成、能带结构、氧空位及结晶度紧密相关,单一薄膜的光电性能并不很理想,合适的金属离子掺杂或将具有不同能级的半导体纳米粒子复合在一起均可以提高电极的光电性能^[8-9]。以 TiO₂ 为缓冲层,能够改善 ZnO 的能带结构^[10],TiO₂ 与 ZnO 的复合结构电极可能会具有更好的光电转换性能。

本文利用射频磁控溅射制备了 TiO₂/ZnO 复合薄膜,并制成金属-半导体-金属(MSM)结构的光电导型探测器,研究了 TiO₂/ZnO 紫外探测器的紫外光响应。

1 实验

1.1 TiO₂/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,通过射频磁控溅射方法,先在石英衬底上镀一层 TiO₂ 薄膜,然后在 TiO₂ 表面上制备 ZnO 薄膜。实验分别以 TiO₂ 与 ZnO 陶瓷靶(纯度 99.9%)为靶材,靶面直径为 60 mm,靶厚为 3 mm,Ar 气为溅射气体,O₂ 气为反应气体。实验中反应压强为 0.8 Pa,氧分压比为 10%,功率 150 W,衬底温度 300。每次溅射之前,都预先在 Ar 气中预溅射 5 min 左右,以除去靶表面氧化物。薄膜的沉积时间分别为 10 min 与 40 min,沉积后的薄膜在 600

下退火 60 min。然后在制备好的 TiO₂/ZnO 薄膜上溅射一层薄 Au 实现电极接触,Au 膜厚为 80 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 TiO₂/ZnO 紫外探测器的结构如图 1 所示。

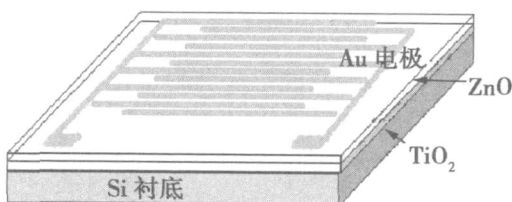


图 1 MSM TiO₂/ZnO 紫外探测器结构示意图

1.2 TiO₂/ZnO 薄膜的表征

薄膜的厚度用 AMBIOS XP-1 型台阶仪测试;晶体结构由 SHIMADZU XRD-7000 型 X 射线衍射仪测试;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;TiO₂/ZnO 紫外探测器的光电特性由 Agilent E5272A 半导体参数测试仪器测量。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂/ZnO 薄膜的表征

图 2 为 TiO₂/ZnO 薄膜 XRD 图谱,从图 2 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(002)晶面具有最低的表面自由能,而薄膜晶向沿较低表面自由能方向择优生长,易形成(002)晶面。薄膜中有 TiO₂ 锐钛矿晶向的衍射峰 A(101)、A(004)出现,且衍射峰很明显,说明薄膜为 TiO₂ 与 ZnO 的复合结构。

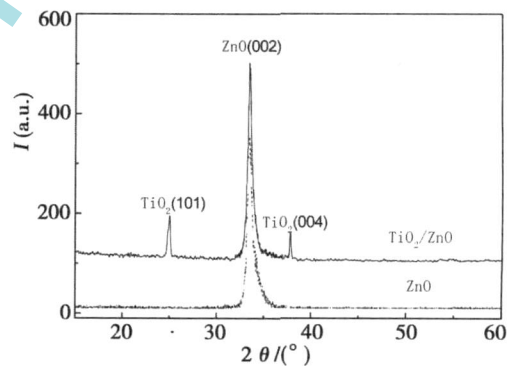


图 2 TiO₂/ZnO 薄膜的 XRD 图谱

图 3、图 4 分别为 TiO₂/ZnO 薄膜表面形貌与 AFM 图,从图中可以看出薄膜表层 ZnO 为多孔结构,结晶度很好,没有明显的团聚现象,其晶粒平均粒径约为 80 nm,表面粗糙度为 12.8 nm。薄膜表面粗糙度的提高使薄膜留有大量孔洞,孔隙的存在可以使电子深入电极深层,从而使光电转换过程能持续进行。而底层 TiO₂ 厚度较小,分布致密均匀,与多孔 ZnO 层之间接触面积较大,两者紧密结合在一起。

图 5 是 TiO₂/ZnO 薄膜的透过光谱,从图中可以看出薄膜透过率 T 为 80% 左右,根据公式 $(ah)^2 = A(h - E)$ 可得 TiO₂/ZnO 薄膜的禁带宽度约为

3.35 eV,比 ZnO 禁带宽度 3.37 eV 略小,这是由于 ZnO 孔隙中掺入了 TiO₂ 能够改善 ZnO 的能带结构。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。

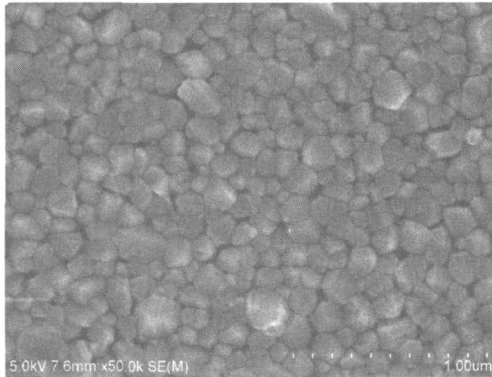


图 3 TiO₂/ZnO 薄膜的 SEM 图

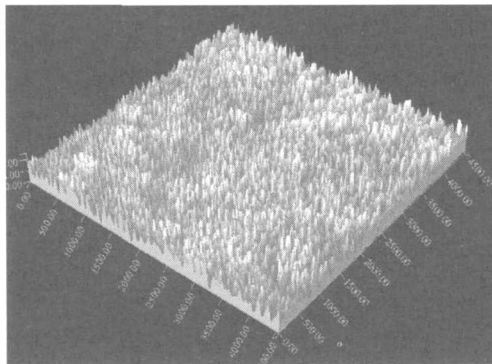


图 4 TiO₂/ZnO 薄膜的 AFM 图

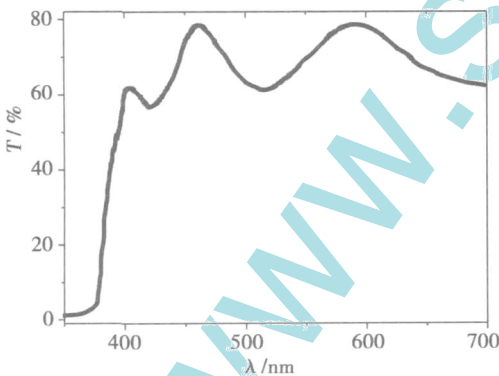


图 5 TiO₂/ZnO 薄膜的透过率

2.2 TiO₂/ZnO 薄膜紫外探测器的光电特性

图 6 为有无紫外光照时 Au/TiO₂/ZnO/Au 探测器的 I-V 特性曲线,紫外光照波长与功率分别为 360 nm 与 5 μW。从图中可以看出,在 5 V 偏压紫外光照下光电流约为 500 μA,其响应度为 100 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。而在 5 V 偏压下测得平均暗电

流约为 0.5 μA,其线性关系表明金属 Au 与 TiO₂/ZnO 薄膜能形成良好的欧姆接触。暗电流与 X. G. Zheng 等人^[10](ZnO 探测器,暗电流 250 μA)、L. J. Mandalapu 等人^[11](Ga 掺杂 ZnO,暗电流 6 mA)以及 Z. Q. Xu 等人^[12](Al 掺杂 ZnO,暗电流 15 μA)报道的结果相比相对较小,表明 TiO₂/ZnO 复合薄膜能改变 ZnO 中杂质能级及深能级结构,有效地抑制电子-空穴的复合,减小暗电流,进而提高光电性能。

图 7 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。由图可以看出,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。

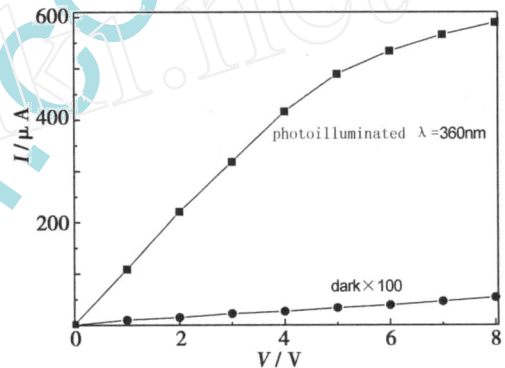


图 6 探测器的 I-V 特性曲线

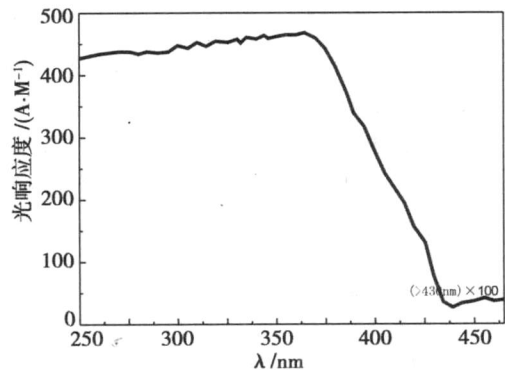


图 7 TiO₂/ZnO 紫外探测器的光响应特征

TiO₂/ZnO 复合薄膜产生较强的光电流,可能的原因是 TiO₂ 薄膜的费米能级在 ZnO 薄膜的费米能级之下,当二者接触时,会引起费米面的弯曲,导致 ZnO 薄膜上的电子流动到 TiO₂ 薄膜上,界面中 TiO₂ 一侧聚集大量电子,ZnO 一侧聚集大量空穴,在界面间产生了空间电荷层,内建电场的方向由

ZnO 指向 TiO_2 。当载流子迁移到一定程度时,在内建电场的作用下达到平衡,不再迁移。当受到紫外光照射时,ZnO 半导体薄膜中产生的光生电子与空穴分离,同时内建电场的作用减少了电子和空穴的复合,有效地促进光生载流子产生并延长了载流子寿命,产生了较强的光电响应。此外,由于 TiO_2 与 ZnO 的复合使禁带宽度发生变化,因 ZnO 导带高于 TiO_2 的导带位置,光生电子很快传递到 TiO_2 导带上,降低了 TiO_2 电子-空穴复合的几率,增加了光生电子的密度,提高了光电流响应;另外,ZnO 孔隙中进入的 TiO_2 ,能够显著改善 ZnO 的能带结构,禁带宽度降低,暗电流大大降低,从而使探测器的光电转化效率得到提高。

图 8 是电压为 3 V 时所测样品的紫外光时间响应, TiO_2/ZnO 探测器光响应的上升弛豫时间约为 22 s,下降响应时间约为 80 s,较 X. G. Zheng 等人^[10]的结果(上升与下降响应时间分别为 17 s,48 s)相对较长,响应时间较长主要是由于广泛分布于纳米晶体中的缺陷造成的。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) TiO_2/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而引起光电导增益;薄膜易形成 Zn、Ti 间隙和 O 空位等施主能级,当受到光激发后能够产生相对较多的光生载流子,光电流变小。(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,同样可以引起增益。为提高响应时间,应该尽量减少晶体缺陷,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地被内建电场分离,提高响应时间及对波长的敏感性。

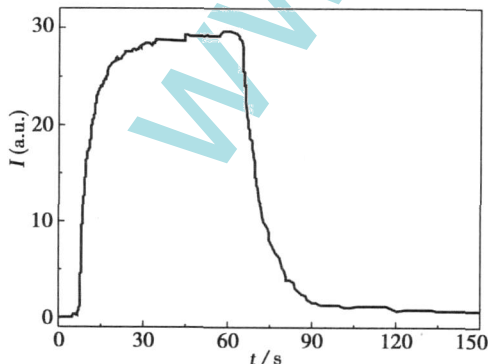


图 8 TiO_2/ZnO 紫外探测器的时间响应

3 结论

采用射频磁控溅射方法制备了 TiO_2/ZnO 薄膜,并在此薄膜上溅射一层薄 Au,利用光刻技术得到 MSM 光导型 TiO_2/ZnO 紫外探测器,研究了其紫外光响应。实验结果表明 TiO_2/ZnO 紫外探测器在紫外区域范围有很明显的光响应特性,由于 TiO_2/ZnO 复合薄膜之间的费米能级不同而形成的空间内建电场的作用,使产生的光生电子与空穴有效分离,减少了电子和空穴的复合,促进光生载流子的产生并延长了载流子寿命,得到了较强的光电流。其光响应的上升与下降弛豫时间分别约为 22 s 与 80 s。为提高 TiO_2/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] Shang Di Mo, Ching W Y. Electronic and optical properties of three phase of titanium dioxide: Rutile, analase, and brookite [J]. Physical Review B, 1995, 51:13023-13031.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [3] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 film [J]. Nature, 1991, 353(6): 737-739.
- [4] 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.
- [5] 刘云燕,袁玉珍. ZnO 基紫外光电探测器的研究进展 [J]. 材料导报, 2007, 21(10): 9-12.
- [6] Look D C. Point defect characterization of GaN and ZnO [J]. Mater. Sci. Eng. B, 1999, 66(13): 30-35.
- [7] Reynolds J D C. Time-resolved photoluminescence life time measurements of the free excitons in ZnO [J]. J. Appl. Phys., 2000, 88(4): 2152-2155.
- [8] Li Weihua, Qiao Xuebin, Gao Enqin, et al. Photoelectrochemical behavior of 3 d transition metal nano-structured film electrode doped with TiO_2 [J]. Chem. J. Chinese Universities, 2000, 21(10): 1534-1538.
- [9] Lin Yuanhua, Yuan Fangli, Huang Shulan, et al. Preparation of nanometer ZnO- TiO_2 composite powders and their characteristics [J]. J. Functional Material, 1999, 30(5): 507-508.

(下转第 520 页)

与对样本集自身的补偿效果相当,说明所建模型具有较好的通用性。

表1 测试样本静态温度补偿结果

温度/	零偏/(°h)		零漂/(°h)	
	补偿前	补偿后	补偿前	补偿后
-40	9.619 7	0.130 8	0.097 1	0.095 7
20	8.783 3	0.146 8	0.073 4	0.079 0
0	8.547 4	0.014 6	0.087 9	0.083 4
+20	8.419 6	0.124 3	0.134 3	0.136 6
+40	8.558 1	0.141 4	0.133 8	0.128 2
+20~-20	8.768 9	0.027 9	0.621 2	0.126 9
-20~+10	8.655 6	0.045 0	0.358 8	0.120 7

4 结束语

综上所述,将陀螺内壁温度、温度变化率、内外壁温度差作为自变量,采用多项式建模、最小二乘估计的方法,可以有效补偿陀螺的漂移,具有计算简单、通用性好等优点。补偿后光纤陀螺的温度性能有了明显提高,其零漂始终保持在低于0.14(°h)水平,与光纤陀螺恒温时的精度指标相当,而且该模型完全满足实时补偿的要求,具有较强的工程实用价值。

参考文献:

- [1] 张桂才,杨清生.干涉式光纤陀螺的温度特性研究[J].光电子技术与信息,2001,2(1):17-22.
- [2] Shupe D. Thermally induced nonreciprocity in the fiber optic interferometers[J]. Appl. Opt., 1980, 19: 654-655.
- [3] Lefevre H C. 光纤陀螺仪[M]. 北京:国防工业出版社,2002: 91-93.
- [4] Tuckness M. Analysis of optical navigation error during mass energy applied mathematics and computation[J]. J. of Photogrammetry and Remote Sensing, 2004, 80(1): 1-22.
- [5] 赵小宁,李县洛,雷宝权.激光陀螺零偏温度补偿[J].中国惯性技术学报,2004,6(6):55-57.
- [6] 阎春华.光纤陀螺基于温度的漂移率补偿[J].舰船导航,2003,4(1):8-12.
- [7] 陈理荣.数据建模导论[M].北京:北京邮电大学出版社,2000:180-181.

作者简介:

李 镔(1982-),男,硕士研究生,主要研究方向为光电传感技术。

E-mail: blade026 @163. com

(上接第 516 页)

- [10] Zheng X G, Li Q S, Chen D, et al. Photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO films[J]. Appl. Surface Science, 2006, 253: 2264-2267.
- [11] Mandalapu L J, Xiu F X, Yang Z, et al. Ultraviolet photoconductive detectors based on Ga-doped ZnO films grown by molecular-beam epitaxy[J]. Solid-State Electron., 2007, 51: 1014-1017.
- [12] Xu Ziqiang, Deng Hong, Xie Juan, et al. Ultraviolet photoconductive detector based on Al doped ZnO films prepared by sol gel method[J]. Appl. Surface Science, 2006, 253: 476-479.
- [13] 张金星,曹传宝,朱鹤荪. ITO 上磁控溅射 ZnO 薄膜及其光电性质[J]. 材料研究学报, 2007, 21(3): 235-239.
- [14] 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 Electron., 2007, 51: 757-761.
- [15] 叶志镇,张银珠. ZnO 光电导紫外探测器的制备和特性研究[J]. 电子学报, 2003, 31(11): 2112-2116.
- [16] Razeghi M, Rogalski A. Semiconductor ultraviolet detectors[J]. J. Appl. Phys., 1996, 79: 7433-7438.
- [17] Shi Linxing, Shen Hua, Jiang Liyong, et al. Co-emission of UV, violet and green photoluminescence of ZnO/ TiO₂ thin film[J]. Materials Lett., 2007, 61: 4735-4737.
- [18] 于仙仙,胡志强,王 一,等. ZnO/ TiO₂ 薄膜制备及在太阳能电池中的应用[J]. 大连轻工业学院学报, 2007, 26(1): 49-52.
- [19] Ding Shiwen, Wang Liyong, Zhang Shaoyan, et al. Synthesis structure and photocatalytic property of nano TiO₂-ZnO[J]. J. Inorg. Chem., 2003, 19(6): 631-635.
- [20] Mckeag R D, Chan S M, Jackman R B. Poly crystalline diamond photoconductive device with high UV-visible discrimination[J]. Appl. Phys. Lett., 1995, 67(15): 2117-2122.

作者简介:

王 怡(1965-),女,博士,教授,主要从事材料物理方面的研究。

E-mail: wangyi99 @bupt. edu. cn