

UV Detector Based on MgZnO Films Prepared by PLD Method*

HU Juguang^{1,2}, DIAO Xionghui¹, LI Xuejin^{1,2}, LIN Xiaodong^{1,2*}, LI Youguo¹,
LIU Yi¹, LONG Jinghua¹, LI Qiwen¹

(1. College of Physics Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen Guangdong 518060, China;
2. Shenzhen Key Lab of Sensors Technology, Shenzhen Guangdong 518060, China)

Abstract: MgZnO films were prepared with KrF excimer pulsed laser deposition (PLD) method on quartz substrate at 300 °C ~ 600 °C. Films were characterized using Raman spectroscopy, AFM, and UV/Vis spectrophotometer. The results show that the film prepared at 600 °C has the largest band gap of 3.78 eV, and best crystal quality. Al electrode was deposited on the film to make a UV sensor. *I-V* curve, spectral response and time response under 365 nm UV irradiation characteristics were detected. The results show that, the response peak is at about 320 nm, the rising response time constant is 9.1 ms, falling time is 16.5 ms.

Key words: ultraviolet detectors; MgZnO film; temperature; pulsed laser deposition

EEACC: 7230C

doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2011.03.004

基于 PLD 法制备的 MgZnO 薄膜紫外传感器的研究*

胡居广^{1,2}, 刁雄辉¹, 李学金^{1,2}, 林晓东^{1,2*}, 李佑国¹, 刘毅¹, 龙井华¹, 李启文¹

(1. 深圳大学物理科学与技术学院, 广东 深圳 518060;
2. 深圳市传感器技术重点实验室, 广东 深圳 518060)

摘要: 用 KrF 准分子脉冲激光沉积 (PLD) 法, 以石英为衬底, 在 300 °C ~ 600 °C 制备了 MgZnO 薄膜。由拉曼光谱仪、AFM、UV/vis 分光光度计对薄膜进行表征, 结果表明, 在 600 °C 制备薄膜有最大的禁带宽度 3.78 eV, 以及最好的结晶质量。在此薄膜上镀上 Al 电极制备紫外传感器, 测量了传感器的 *I-V* 曲线、光谱响应特性, 以及在 365 nm 紫外光辐照下的时间响应特性。传感器波长响应峰值在约 320 nm; 上升时间常数为 9.1 ms, 下降时间常数为 16.5 ms。

关键词: 紫外探测器; MgZnO 薄膜; 温度; 脉冲激光沉积

中图分类号: TN364.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2011)03-0330-06

紫外探测器在众多领域中有广泛的应用。在民用方面, 紫外探测已被应用于太阳紫外检测、火焰传感、气体的探测与分析、污染监测、发动机及锅炉控制等; 在军用方面则被应用于早期导弹预警等。宽带隙半导体紫外探测器具有高的热导性, 可以在高温下工作, 具有更强的抗辐射性, 因此宽带隙半导体紫外探测器是近年来的研究热点之一。

ZnO 是宽禁带 II-VI 族直接带隙半导体材料, 是一种重要的新型化合物半导体材料。由于 ZnO

生长温度相对较低, 同时具有原料易得、价廉、无污染、无毒、热稳定性好、抗辐射性能高等优点, 成为继 GaN 之后蓝紫光宽禁带半导体光电材料的又一研究热点^[1-3]。室温下纯 ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV, 若需要探测更短波长的紫外光, 可以利用 Mg 取代部分 Zn, 形成 Mg_xZn_{1-x}O, 随着 *x* 的不同 MgZnO 的禁带宽度在 3.37 eV ~ 7.8 eV 可调。Mg 的含量在 37% 以下时晶粒呈六方相, 禁带宽度为 3.37 eV ~ 4.28 eV; 62% 以上时晶体为立方相, 禁带宽度为

5.4 eV ~ 7.8 eV; 两者之间为混合相^[4]。在地表太阳光中的紫外线以 UV-A (320 nm ~ 400 nm) 及 UV-B (280 nm ~ 320 nm) 为主,我们将制备 Mg 含量为 20% 的 MgZnO 薄膜探测器用于检测太阳光中的紫外线。

Yang W 等人在 2001 年首次利用脉冲激光沉积 (PLD) 法在蓝宝石衬底上实现了 MSM 结构的 $Mg_{0.34}Zn_{0.66}O$ 光电导型紫外探测器^[4]。随后人们利用磁控溅射法^[5]、金属有机化学气相沉积法^[6]、分子束外延法^[7]等实现了这种材料的制备。由于 PLD 法具有参数灵活可调、靶材与薄膜成分一致性高、适用范围广等优势,一直是生长高质量薄膜的重要手段^[1-2,8-12]。目前为止,制备 MgZnO 薄膜紫外探测器的研究,大多都是用昂贵的蓝宝石为衬底^[13-15],用廉价的石英玻璃的很少。虽有用玻璃为衬底研究紫外探测器,但响应速度太慢,上升和下降时间分别长达 5 min 和 7 min^[16]。

本文采用 PLD 法,以 ZnO:MgO (8:2) 为靶材,在石英玻璃上制备了 MgZnO 薄膜,研究不同衬底温度条件下制备的 MgZnO 薄膜的光电特性,并用此薄膜成功制备了紫外探测器,研究其紫外响应特性。

1 MgZnO 薄膜的制备及表征

以石英为衬底,采用 ZnO:MgO (8:2) 为靶材,氧气流量设定为 110 sccm,本底压强为 5×10^{-4} Pa。其他参数如表 1 所示。

表 1 不同样品的沉积条件

样品编号	氧气压强/Pa	靶距/cm	沉积时间/min	脉冲能量/mJ	脉冲频率/Hz	基底温度/°C
1	10	3	60	150	5	300
2	10	3	60	150	5	400
3	10	3	60	150	5	500
4	10	3	60	150	5	600

将石英衬底先用蒸馏水粗洗,再依次用丙酮、无水乙醇及去离子水在超声波清洗机中各清洗 10min,最后用干燥纯净的氮气吹干。

1.1 拉曼光谱分析

图 1 为样品的拉曼光谱 (InVia Reflex, 英国 Renishaw), 激发波长为 514 nm, 通光效率大于 30%, 光谱分辨率为 1 cm^{-1} 。

在 $100 \text{ cm}^{-1} \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内获得拉曼谱线。图 1 中, 126 cm^{-1} 和 463 cm^{-1} 处出现的尖峰分别是 E_2^{low} 和 E_2^{high} , 这是六角 ZnO 的典型拉曼活性模式^[17], 高强度的 E_2 模表明薄膜结晶质量较好^[18]。

354 cm^{-1} 和 392 cm^{-1} 处出现的尖峰分别是 2-LA(M) 和 $A_1(\text{TO})$ 模^[19]。要说明的是由于薄膜内部有压应力, 导致各模式向高波数方向移动^[17-18]。 208 cm^{-1} 和 262 cm^{-1} 处的拉曼峰尚需进一步指认。从图中还可以看出, 在实验温度范围内, 温度越高拉曼散射峰越强, 表明结晶质量越好。

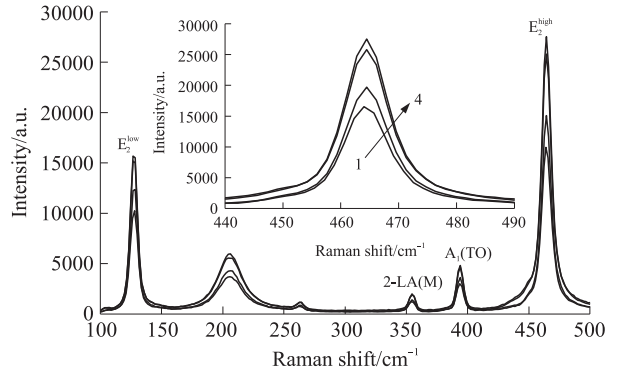


图 1 薄膜的拉曼光谱,其中小图为 E_2^{high} 峰的放大图

1.2 透射率曲线

图 2 是测量的透过率光谱曲线。可以看出薄膜的吸收截止波长约在 325 nm ~ 335 nm 之间,在可见光区的平均透过率在 80% 以上,表明样品对可见光吸收较低。在可见光区内透射曲线的起伏是由于薄膜相对较厚,光的干涉作用造成的。

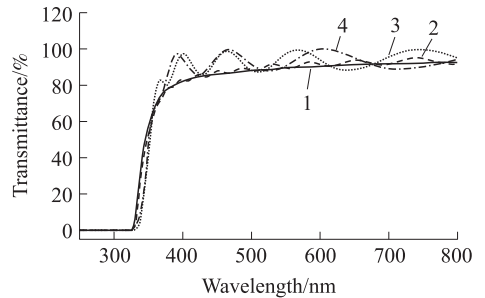


图 2 MgZnO 薄膜的透射率曲线

对于一个完全的干涉条纹,可以通过下式来估算膜的厚度^[20]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]}$$

其中 λ_1, λ_2 分别为光谱中两个最大或最小透过率处的波长, $n(\lambda)$ 是相应波长的折射率,可以依据所获得的光干涉谱,用 Manificier 方法计算出来,计算方程如下:

$$n = [N + (N^2 - n_{\text{sub}}^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}}$$

式中

$$N = \frac{1 + n_{\text{sub}}^2}{2} + 2n_{\text{sub}} \frac{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}{T_{\text{max}} T_{\text{min}}}$$

这里 $n_{\text{sub}} = 1.54$, 为石英基底的折射率。 T_{max} 和

T_{\min} 分别为某一波长下相邻的最大和最小透过率值。这种算法要求干涉振荡较强才有较高的准确性。利用 2 号、3 号和 4 号样品的透光率曲线算得的膜厚分别为 1 928 nm、656 nm 和 515 nm。由于 2 号曲线振荡不是很剧烈,所以膜厚数值可能误差较大。但可以看出随着温度的升高,膜厚逐渐减小。这可能与薄膜的结晶性能较好,薄膜比较致密平整有关。从下面 AFM 测得样品表面形貌图 4 至图 7 中也能看到随温度升高粒径增大。

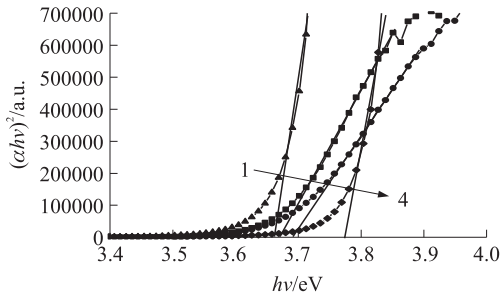


图 3 MgZnO 薄膜的禁带宽度计算

MgZnO 是一种直接带隙半导体材料,其吸收系数和光子能量乘积的平方 $(\alpha h\nu)^2$ 与材料的禁带宽度 E_g 的关系满足 Tauc 方程^[2]:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$$

其中, C 是一个常数。以 $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标, $h\nu$ 为横坐标作图,可见在吸收边附近为一直线,该直线在横坐标上的截距即为材料的禁带宽度。

由表 2 可以看出,纯 ZnO (禁带宽度为 3.37 eV) 掺杂 Mg 后禁带宽度变宽,并发现随着衬底温度升高,禁带宽度增加。我们认为,衬底温度升高使得溅射到衬底上的 Mg 和 Zn 原子有充足的能量进行扩散,由于 Mg 相比 Zn 的质量较小,半径小,受温度

影响更大,更容易扩散,而且由于 Mg 更容易与氧结合^[21],结果使薄膜中参与结晶的 Mg 含量随着温度升高而增多,最终导致禁带宽度随温度升高而增加。

表 2 MgZnO 薄膜的禁带宽度的计算结果

样品编号	禁带宽度/eV
1	3.65
2	3.67
3	3.69
4	3.78

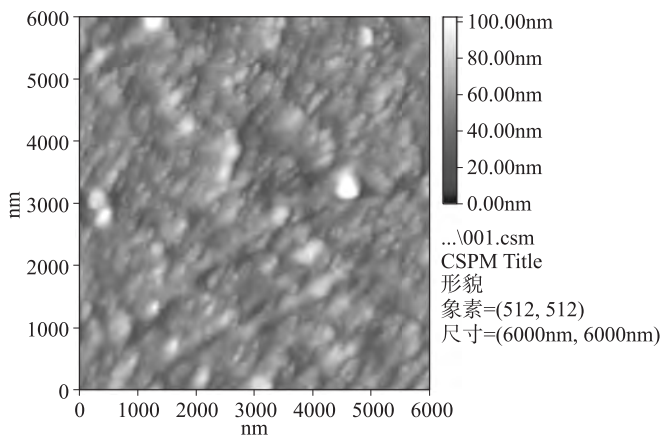
1.3 表面形貌分析

采用 CSPM5000 扫描探针原子力显微镜,对样品的表面形貌进行观察,测定样品的表面粗糙度,分析薄膜的质量。

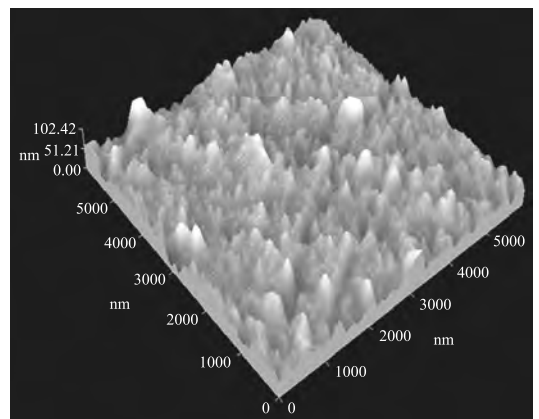
表 3 薄膜表面颗粒平均直径、薄膜表面粗糙均方根

样品编号	薄膜表面颗粒平均直径/nm	薄膜表面粗糙均方根/nm
1	88.3	8.7
2	129.1	8.4
3	133.4	6.4
4	158.6	14.9

图 4 至图 7 表明衬底温度越高,平均粒径增大,表明薄膜生长越好,结晶质量越高。薄膜质量的高低直接影响到传感器的性能。通过以上表征效果来看,在我们实验温度范围 300 °C ~ 600 °C 内,600 °C 制备的薄膜具有最好的性能。我们选这个薄膜样品作为进一步研究对象,在其表面镀上 Al 电极制备成传感器,并研究其对紫外光的传感性能。

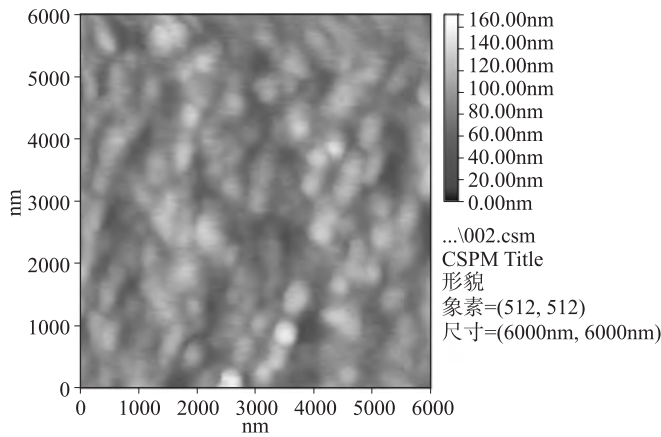


(a)二维平面图

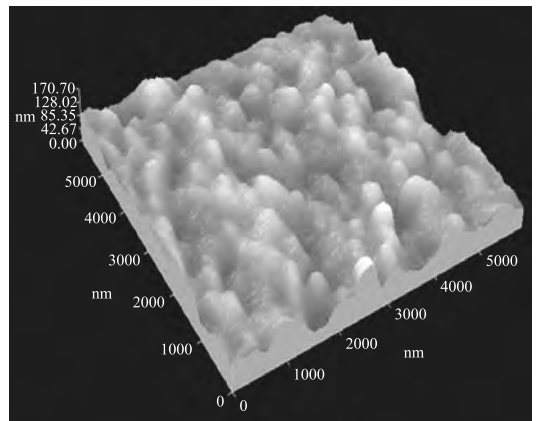


(b)三维立体图

图 4 300 °C 薄膜的 AFM 图

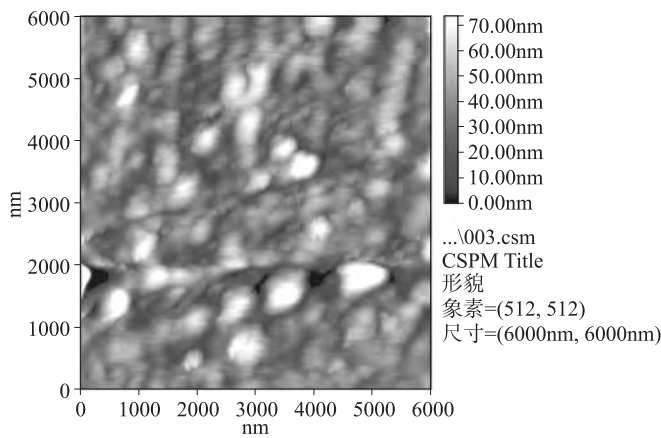


(a)二维平面图

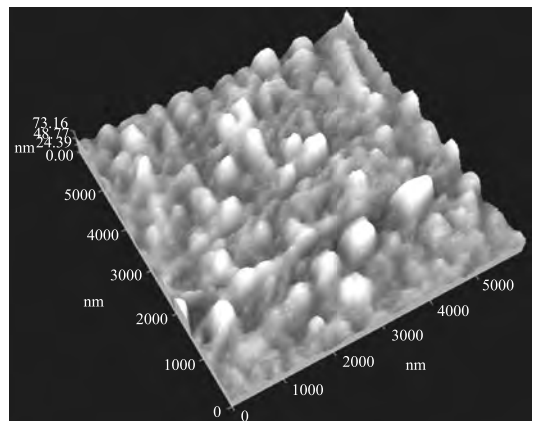


(b)三维立体图

图 5 400 °C 薄膜的 AFM 图

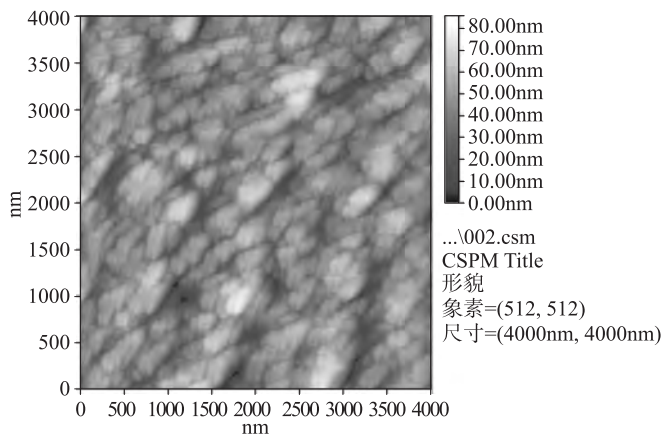


(a)二维平面图

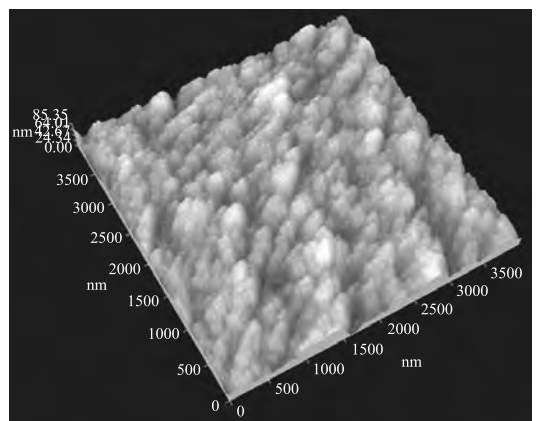


(b)三维立体图

图 6 500 °C 薄膜的 AFM 图



(a)二维平面图



(b)三维立体图

图 7 600 °C 薄膜的 AFM 图

2 MgZnO 薄膜紫外传感器的特性

2.1 电极的制备

电极的尺寸、形状和材料对器件的灵敏度、响应速度等性能有重要影响。用光刻法制备叉指电极是比较常用的方法^[21]。本工作中重点为考察 MgZnO

薄膜的紫外辐照性能,仅制作了正负电极。制备方法:将 0.5 mm 宽、约 4 cm 长的锡纸紧贴在样品中间,仍采用 PLD 法在 MgZnO 薄膜上镀 Al 电极。图 8 为制作的传感器的结构示意图。要研究薄膜的紫外性能,需要了解电极与薄膜间的接触方式,良好的欧姆接触是保证器件性能的关键。

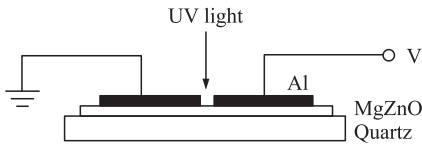
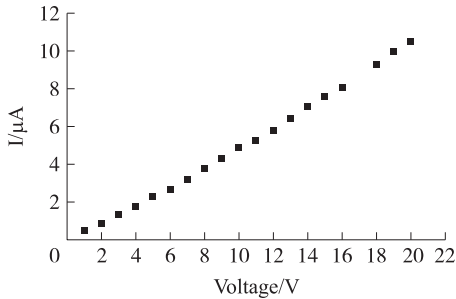


图 8 紫外薄膜传感器的结构示意图

2.2 MgZnO 薄膜紫外传感器的 $I-V$ 曲线

通过测量传感器的 $I-V$ 特性可以探讨 Al 电极与 MgZnO 薄膜的结合方式,图 9 为用 HVC1005 稳压电源,在直流稳压偏压下测得的 $I-V$ 曲线。

图 9 薄膜传感器的 $I-V$ 曲线图

由图 9 可见, $I-V$ 曲线基本上为线性,表明器件的总电阻在无紫外光辐照下具有确定值。Al 电极与薄膜之间有可能形成了欧姆接触^[22],但需要进一步实验来验证。

2.3 MgZnO 薄膜紫外传感器的光谱响应特性

通过单色仪从 150 W 氙灯中获得各波长的单色光对传感器进行辐照,研究薄膜传感器的光谱响应特性,结果如图 10 所示。

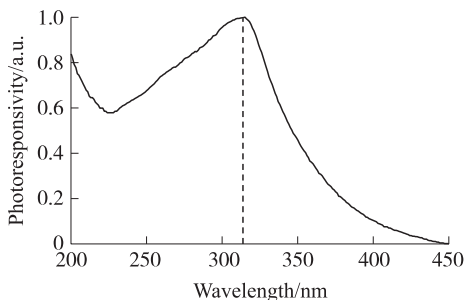


图 10 MgZnO 传感器的光谱响应曲线

从图 10 可以看出,传感器的响应峰值约为 320 nm,这与图 2 所示的薄膜的吸收边位置基本吻合。在 450 nm 以上基本上没有响应,这个特性正是对可见光盲的光探测器(Visible-Blind Photodetector)所需要的性能。

2.4 MgZnO 薄膜紫外传感器的时间响应特性

用脉冲紫外光源(波长 365 nm, 2 mW 的 LED)辐照传感器,并施加 5 V 偏压,用示波器采集电极间电压变化的数据,得到结果如图 11 所示。

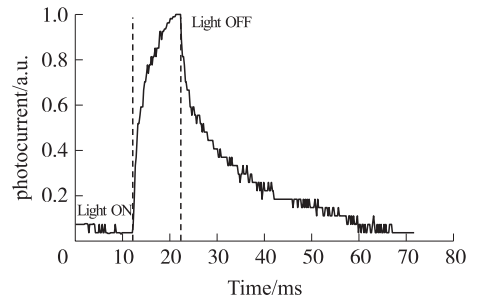


图 11 365 nm 紫外光辐照下的薄膜传感器的时间响应曲线

时间响应曲线可以用指数形式的函数来拟合:上升过程:

$$I_R = I_S \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_R} \right) \right)$$

下降过程:

$$I_D = I_S \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_D} \right) \right)$$

其中 I_R, I_D 分别是上升和下降过程中的光电流, I_S 是饱和光电流, τ 是弛豫时间常数。拟合得到两个过程的时间常数分别为: $\tau_R = 9.1 \text{ ms}$, $\tau_D = 16.5 \text{ ms}$ 。此结果与文献[16]报道的同样用 PLD 法在玻璃衬底上制备的探测器的响应速度相比,提高了近 4 个数量级。然而这个结果与 Xu Q 等人报道的两个时间常数分别为 100 ns 和 1.5 μs 相比慢很多,这主要与电极间的距离有关^[23]。探测器在紫外光辐照下,载流子的渡越时间可以表示为^[4]:

$$T_{tr} = \frac{d^2}{\mu_n V_b}$$

其中 d 为两极间距离, μ_n 为电子迁移率, V_b 为偏压。Xu Q 采用了间距为 3 μm 的叉指电极,而我们两电极间距为 0.5 mm。

传感器的灵敏度定义为单位光照度所引起的光电流,是探测器的重要性能指标。在不同波长或不同辐照功率下灵敏度不同,而且和响应时间相互制约,这方便的工作将深入研究另文报道。

3 结论

用 PLD 法,以石英为衬底,在 300 $^{\circ}\text{C}$ ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 温度下制备了系列 MgZnO 薄膜,并进行表征。结果表明,在 600 $^{\circ}\text{C}$ 制备的薄膜禁带宽度最大为 3.78 eV,并具有最好的结晶质量。在此薄膜上镀上 Al 电极制备了紫外传感器,测量了传感器的 $I-V$ 曲线、光谱响应特性,以及在 365 nm 紫外光辐照下的时间响应特性。结果显示,传感器的波长响应峰值在约 320 nm 处;上升时间常数为 9.1 ms,下降时间常数为 16.5 ms。相信通过制备工艺的优化,尤其是叉

指电极的制备,必能实现性能优越的MgZnO薄膜紫外传感器。

参考文献:

- [1] 黄芳. PLD方法制备ZnO/ZnMgO薄膜及ZnMgO/ZnO量子阱结构的研究[D]. 浙江大学,2007:10-11.
- [2] Ja Young Cho, In Ki Kim, In Ok Jung, et al. Effects of Mg Doping Concentration on the Band Gap of ZnO/Mg_xZn_{1-x}O Multilayer Thin Films Prepared Using Pulsed Laser Deposition Method[J]. J Electroceram, 2009, 23:442-446.
- [3] 李金艳,胡木林,谢长生. 紫光激发提高ZnO基半导体气敏传感器的敏感性能[J]. 传感技术学报, 2006, 19(2):293-296.
- [4] 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, 78:2787-2789.
- [5] Sanjeev K, Vinay G, Sreenivas K. Structural and Optical Properties of Magnetron Sputter Mg_xZn_{1-x}O Thin Films[J]. J Phys: Condens Matter, 2006, 18(6):3343-3354.
- [6] Dong X, Zhu H C, Zhang B L, et al. Regulate the Content of Magnesium in Mg_xZn_{1-x}O Films by Vacuum Anneal[J]. Vacuum, 2008, 82(5):535-538.
- [7] Wei Z P, Lu Y M, Shen D Z, et al. Effect of Interface on Luminescence Properties in ZnO/MgZnO Heterostructures[J]. J Lumin, 2006, 119-120:551-555.
- [8] 朱德亮,陈吉星,曹培江,等. 利用脉冲激光沉积法制备高Mg掺杂的六方相MgZnO薄膜[J]. 发光学报, 2010, 31(2):223-226.
- [9] 张银珠,叶志镇. 脉冲激光沉积法生长ZnMgO合金薄膜和Li-N共掺P型ZnO薄膜及紫外探测器的研制[J]. 浙江大学, 2006, 15-52.
- [10] 汪壮兵,李祥,于永强,等. 高脉冲功率能量PLD法制备MgZnO薄膜中的沉积机理[J]. 发光学报, 2009, 30(3):344-350.
- [11] Gaurav Shukla, Alikha Khare. Effect of Substrate Annealing on the Quality of Pulsed Laser Deposited Zn_{1-x}Mg_xO Thin Films[J].

Applied Surface Science, 2009, 255:7017-7020.

- [12] 门洪,靳继勇,王伟广,等. 铜离子选择电流型薄膜传感器[J]. 传感技术学报, 2008, 21(1):23-26.
- [13] Tabares G, Hierro A, Ulloa J M, et al. High Responsivity and Internal Gain Mechanisms in Au-ZnMgO Schottky Photodiodes[J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(10):101112/3.
- [14] Zhu H, Shan C X, Wang L K, et al. Metal-Oxide-Semiconductor-Structured MgZnO Ultraviolet Photodetector with High Internal Gain[J]. J Phys Chem C, 2010, 114:7169-7172.
- [15] Yanmin Zhao, Jiying Zhang, Dayong Jiang, et al. Ultraviolet Photodetector Based on a MgZnO Film Grown by Radio-Frequency Magnetron Sputtering[J]. Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(11):2428-2430.
- [16] Zheng X G, Li Q S, Zhao J P, et al. Photoconductive Ultraviolet Detectors Based on ZnO Films[J]. Applied Surface Science, 2006, 253:2264-2267.
- [17] Ramon Cuscó, Esther Alarcón-Lladó, Jordi Ibáñez, et al. Temperature Dependence of Raman Scattering in ZnO[J]. Physical Review B, 2007, 75(16):165202.
- [18] 刘颖,孙太龙. 掺杂ZnO微米棒的制备和光学特性研究[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2007, 23(6):74-78.
- [19] Polyakov A Y, Smirnov N B, Govorkov A V, et al. Shallow and Deep Centers in As-Grown and Annealed MgZnO/ZnO Structures with Quantum Wells[J]. Journal of Electronic Materials, 2010, 39(5):602-607.
- [20] Islam R, Banerjee H D, Rao D R. Structural and Optical Properties of CdSe_xTe_{1-x} Thin Films Grown by Electron Beam Evaporation[J]. Thin Solid Film, 1995, 266:215-218.
- [21] 吴跃波,黄波,吴孙桃. ZnO薄膜紫外探测器的研制[J]. 传感技术学报, 2008, 21(7):1128-1131.
- [22] 杨小天. MOCVD法ZnO薄膜生长及其紫外探测器的制备与初步研究[D]. 吉林大学, 2004:76-77.
- [23] Xu Q A, Zhang J W, Ju K R, et al. ZnO Thin Film Photoconductive Ultraviolet Detector with Fast Photoresponse[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 298(1):44-47.

胡居广(1973-),男,深圳大学物理科学与技术学院副教授,硕士生导师,主要研究方向为脉冲激光沉积法(PLD)制备功能薄膜的研究, szhuok@163.com;

刁雄辉(1984-),男,深圳大学在读硕士生,主要研究方向为脉冲激光沉积法(PLD)制备功能薄膜的研究, laodiao999@126.com;

林晓东(1964-),男,深圳大学物理科学与技术学院教授,硕士生导师,主要研究方向为光学及光谱技术的研究, linxd@szu.edu.cn.