

Zn 掺杂 TiO₂ 薄膜紫外探测器及其光电性能研究

江 伟^{1,2}, 王 怡¹, 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 Zn 掺杂 TiO₂ 薄膜, 用 XRD、SEM 和 UV-Vis 分别表征 TiO₂ 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 Au/TiO₂/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, Zn 掺杂 TiO₂ 紫外探测器在 250 nm、5 V 偏压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 ZnO/TiO₂ 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。且其光响应的上升迟豫时间约为 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 Zn 掺杂 TiO₂ 可作为一种良好的紫外探测材料。

关键词: 射频磁控溅射; Zn 掺杂 TiO₂ 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: 1002-0322(2009)03-0038-04

Photocurrent characteristics of ultraviolet photoconductive detectors with Zn doped TiO₂ thin film

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

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

Abstract: The Zn-doped TiO₂ thin films were prepared by RF magnetron sputtering, and their crystal structure, surface morphology and ultra-violet/visible absorption spectra were characterized by XRD, SEM and UV-Vis. Then, the photocurrent characteristics of the MSM-type photoconductive ultraviolet detector prepared with the films in Au/TiO₂/Au system were investigated. The results showed that the detector's photocurrent is 500 μA when irradiated by UV light under 5V bias with 250nm wavelength and its responsivity is 100A/W, and the average dark current is 0.5 μA. Zn-doped TiO₂ UV detector has a higher photocurrent due to the built-in electric field formed by the different Fermi levels between TiO₂ and ZnO, thus reducing the probability of combining the photoproduced electrons with voids so as to obtain higher photocurrent. The rising relaxation time for photoresponse of the TiO₂ detector is about 22sec, while the lowering response time is about 80sec. The reason why the response time is long is the defects which spread over the film. The sensitivity and stability of the photoresponse indicated that the Zn-doped TiO₂ thin films are proper to be a suitable material for UV detector.

Key words: RF magnetron sputtering; Zn-doped TiO₂ thin film; MSM-type ultra-violet detectors; photoresponse

近年来 TiO₂ 与 ZnO 等作为紫外探测材料已引起人们的关注。TiO₂ 是一种禁带宽度较大的半导体材料, 其锐钛矿相 TiO₂ 带隙约为 3.2 eV, 具有较高的载流子迁移率^[1], 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; 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], 且具有激子复合能量高(60 meV)^[6]、电子诱生缺陷较低等优点, 在红外和可见光背景下探测紫外光具有特殊意义。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]。Zn 掺杂能够

收稿日期: 2008-11-08

作者简介: 江 伟(1984-), 男, 湖北省仙桃市人, 硕士生。

联系人: 王 怡, 副教授。

改善TiO₂的能带结构^[10],Zn与TiO₂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Zn掺杂TiO₂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TiO₂紫外探测器的紫外光响应。

1 实验

1.1 TiO₂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,通过直流反应磁控溅射方法,先在Si衬底上镀一层SiO₂绝缘层,然后在SiO₂表面上制备Zn掺杂TiO₂薄膜。实验以含2%Zn的TiO₂陶瓷靶(纯度99.9%)为靶材,靶面直径为60mm、靶厚为3mm、Ar气为溅射气体、O₂气为反应气体。实验中反应压强为0.8Pa、反应氧分压比为10%、功率为150W、衬底温度为300℃。每次溅射之前,都预先在Ar气中预溅射5min左右,以除去靶表面氧化物。薄膜的沉积时间为60min,沉积后的薄膜在600℃下退火60min。然后在制备好的TiO₂薄膜上溅射一层薄Au,Au膜厚为80nm左右,接着采用光刻技术得到Au叉指电极,电极指长为2mm,指宽为20μm,指间隔为20μm,光敏面积为4×5mm²。MSM光导型TiO₂紫外探测器的结构如图1所示。



图1 MSM-TiO₂紫外探测器结构示意图
Fig.1 Schematic of MSM-type TiO₂ UV detector

1.2 TiO₂薄膜的表征

薄膜的厚度用AMBIO 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;TiO₂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紫外探测器的光电特性由Agilent E5272A半导体参数测试仪测量。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂薄膜晶体结构

图2为经600℃退火的Zn掺杂TiO₂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。且根据台阶仪测得复合薄膜的厚度为362nm。

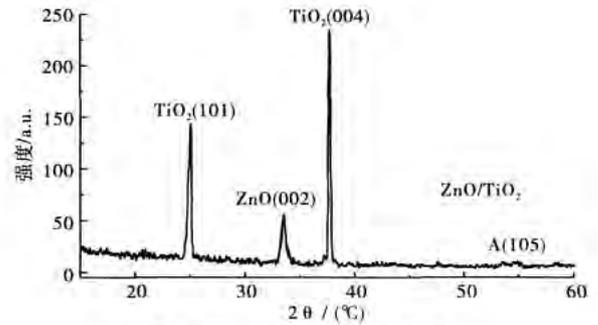


图2 TiO₂薄膜的XRD图谱
Fig.2 XRD pattern of TiO₂ thin film

2.2 TiO₂薄膜的表面形貌

图3、图4分别为Zn掺杂TiO₂薄膜表面形貌与AFM图,图中可以看出薄膜表层TiO₂为多孔结构,结晶度很好,没有明显的团聚现象,其平均颗粒大小约为60nm,表面粗糙度为14.8nm。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。

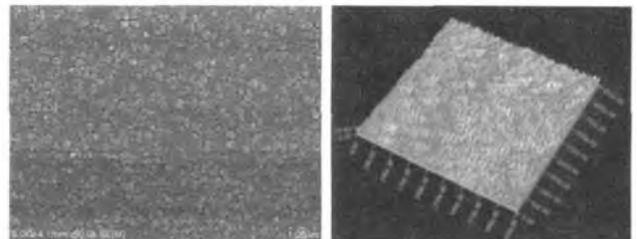


图3 TiO₂薄膜的SEM图 图4 TiO₂薄膜的AFM图
Fig.3 SEM image of TiO₂ thin film Fig.4AFM image of TiO₂ thin film

2.3 TiO₂薄膜的紫外-可见吸收光谱

图5是Zn掺杂TiO₂薄膜的透过光谱,图中可以看出薄膜透过率为80%左右,根据公式可得Zn掺杂TiO₂薄膜的禁带宽度约为3.32eV,比TiO₂禁带宽度3.2eV略大,较ZnO禁带宽度3.37eV略小。这是由于TiO₂孔隙中掺入了Zn能够改善TiO₂的能带结构。在紫外区380nm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。

2.4 TiO₂薄膜的紫外探测器的光电特性

图6为有无紫外光照时Au/TiO₂/Au探测器的I-V特性曲线,紫外光照波长与功率分别为250nm与5μW。从图中可以看出,在5V偏压

紫外光照下光电流约为 $500 \mu A$ ，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 $0.5 \mu A$ ，其线性关系表明金属 Au 与 Zn 掺杂 TiO_2 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 $250 \mu A$)、Gan Y 等人^[11](TiO_2 探测器、暗电流 $6 mA$)以及 Z.Q.Xu 等人^[12](Al 掺杂 ZnO 、暗电流 $15 \mu A$)相比相对较小，表明 Zn 掺杂 TiO_2 薄膜能改变 TiO_2 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。

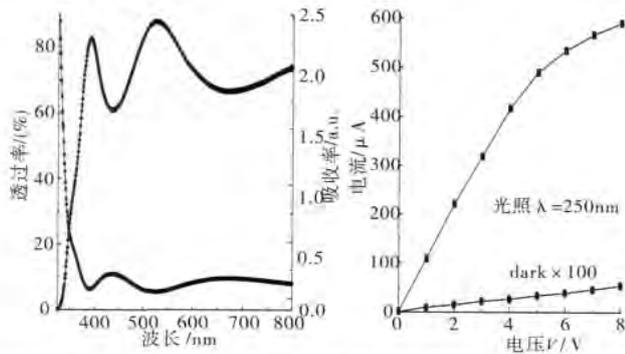


图 5 TiO_2 薄膜的透过率与吸收光谱 图 6 探测器的 $I-V$ 特性曲线
Fig.5 Transmittance and absorbance spectra of TiO_2 thin films Fig.6 $I-V$ characteristics of detectors

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 $230 \sim 300 nm$ 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 $300 \sim 380 nm$ 区域，光响应明显下降；当波长大于 $380 nm$ 时，光电流响应又再次趋于平坦，且响应度较 $230 \sim 300 nm$ 区域下降约 3 个数量级。

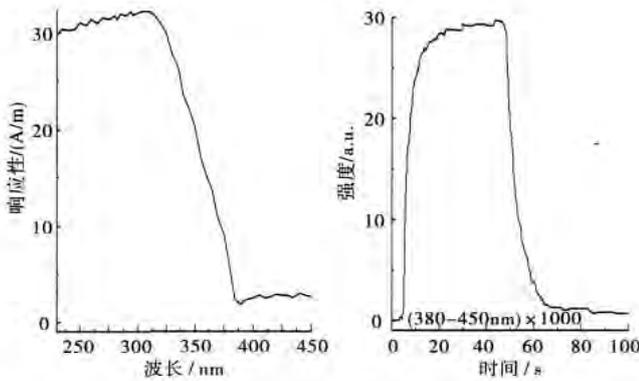


图 7 TiO_2 紫外探测器的光响应特征 图 8 TiO_2 紫外探测器的时间响应
Fig.7 Spectral response of TiO_2 UV detector Fig.8 Temporal response of TiO_2 UV detectors

Zn 掺杂 TiO_2 薄膜产生较强的光电流，可能

的原因是 TiO_2 薄膜中含有 ZnO (游离态的 Zn 与 O 结合)，而 TiO_2 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 TiO_2 薄膜上，界面中 TiO_2 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，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。

图 8 是电压为 $3 V$ 时所测样品的紫外光时间响应， TiO_2 探测器光响应的上升迟豫时间约为 $22 s$ ，下降响应时间约为 $80 s$ ，较 X.G.Zheng 等人^[10](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) Zn 掺杂 TiO_2 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引起光电导增益；薄膜易形成 Ti 、 Zn 间隙与 O 空位等失主能级，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($20 \mu m$)，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被内建电场分离，提高响应时间与对波长的敏感性。

3 结论

采用射频磁控溅射的方法，制备 Zn 掺杂锐钛矿 TiO_2 薄膜，并在此薄膜上溅射一层薄 Au 得到 MSM 光导型 TiO_2 紫外探测器研究其紫外光响应。实验结果表明 Zn 掺杂 TiO_2 紫外探测器在紫外区域范围有很明显的光响应特性，由于 ZnO 与 TiO_2 薄膜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迟豫时间分别约为22 s与80 s。为提高Zn掺杂TiO₂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 D M, Ching W Y. Electronic and optical properties of three phase of titanium dioxide: Rutile, anatase, 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] Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ film [J]. *Nature*, 1991, 353(6):737- 739.
- [4] 赵鹏,周旭昌,洪雁,唐利斌,彭曼泽,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, et al, Point detect Characterization of GaN and ZnO[J]. *Mater Sci Eng B*, 1999, 66(13):30- 35.
- [7] Reynolds J D C, et al. Time-resolved photoluminescence life time measurements of the free excitons in ZnO [J]. *J Appl Phys*, 2000, 88(4):2152- 2155.
- [8] LI Wei-Hua, QIAO Xue-Bin, GAO En-Qin, et al, Photoelectrochemical behavior of 3d transition metal nano-structured film electrode doped with TiO₂ [J]. *Chem. J. Chinese Universities*, 2000,21(10):1534- 1538.
- [9] LIN Yuan-hua, YUAN Fang-li, HUANG Shu-lan, LI Jin-lin, Preparation of nanometer ZnO-TiO₂ composite powders and their characteristics [J]. *J. Functional Materia*, 1999, 30(5): 507- 508.
- [10] Zheng X G, Li Q S, Chen D, et al, Photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO films [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253:2264- 2267.
- [11] 甘勇,刘彩霞,张爽,薛海林,董玮,张歆东. TiO₂ 薄膜紫外探测器的光电特性[J]. *半导体学报*, 2005, 26(4): 795- 797.
- [12] XU Zi-Qiang, Deng Hong, XIE Juan, LI Yan, ZU Xiao-Tao. Ultraviolet photoconductive detector based on Al doped ZnO films prepared by sol-gel method [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253:476- 479.
- [13] Mandalapu L J, Xiu F X, Yang Z, Liu J L, Ultraviolet photoconductive detectors based on Ga-doped ZnO films grown by molecular-beam epitaxy [J]. *Solid-State Electronics*, 2007, 51:1014- 1017.
- [14] LIU K W, Ma J G, Zhang J Y, Lu Y M, Ultraviolet photoconductive detector with high visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film [J]. *Solid-State Electronics*, 2007, 51:757- 761.
- [15] 叶志镇,张银珠,等, 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 Lin-xing, SHEN Hua, JIANG Li-yong, LI Xiang-yin, Co-emission of UV, violet and green photoluminescence of ZnO/TiO₂ thin film [J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 4735- 4737.
- [18] 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.

我国铜铟镓硒薄膜太阳能电池研制取得突破

据科学网 2009 年 1 月 6 日报道,天津滨海新区的国家 863 铜铟镓硒薄膜太阳能电池中试基地工艺设备与大面积材料和器件开发取得了进展,成功研制出有效面积为 804 m² 的玻璃衬底铜铟镓硒薄膜太阳能电池组件,其光电转换效率为 7%。

这一成果表明,我国已基本掌握了制造铜铟镓硒薄膜太阳能电池设备、工艺以及电池组件制造的主要核心技术,完成了实验室小面积太阳能电池具有生产中试技术的跨越,为自主知识产权生产线开发奠定了良好的基础。

铜铟镓硒薄膜太阳能电池具有生产成本低、污染小、不衰退、弱光性能好等显著特点,光电转换效率居各种薄膜太阳能电池之首,接近于晶体硅太阳能电池,而成本只是它的三分之一,被称为下一代非常有前途的新型薄太阳能电池,是近几年研究开发的热点。此外,该电池具有柔和、均匀的黑色外观,是对于外观有较高要求场所的理想选择。

由于铜铟镓硒薄膜太阳能电池具有敏感的元素配比和复杂的多层结构,因此,其工艺和制备条件的要求极为苛刻,产业化进程十分缓慢。多年来德国、日本和美国投入巨资开发,目前只有德国 Würth Solar 公司的 15 MW 生产线真正实现了规模生产。

(摘自科学网)