

图 4.9 ZnO 薄膜的表征, (a) (b) 分别为 $[11\bar{2}0]$ 和 $[10\bar{1}0]$ 的 RHEED 衍射图; (c) 为 X 射线衍射  $2\theta$  扫描图; (d) 为表面 AFM 扫描形貌图。

## 4.3.2 MSM 结构紫外探测器

### 4.3.2.1 低温热蒸发法与磁控溅射法的比较

使用上述的 ZnO 薄膜样品, 利用第二章介绍的微加工技术中的紫外曝光光刻技术, 在样品表面制作出叉指形状的光刻胶掩模电极图形, 再分别利用磁控溅射和超高真空热蒸发法沉积 30nm 厚度的 Ag 电极。经过丙酮去胶后, 制备出的器件单元如图 4.10 (a) 所示, 叉指间距为  $10\mu\text{m}$ , 单元大小为  $310\times 330\mu\text{m}$ 。将样品粘到电路板上, 用超声压焊技术从微小的电极上引出 Al 线, 并将另一端焊在或用银胶粘在电路板上, 如图 4.10 (b)。

我们用自行搭建的 I-V 测试系统对磁控溅射和低温热蒸发法沉积 Ag 电极的探测器的性能进行了测试比较。如图 4.11 所示, 测试分别在黑暗和紫外光照下进行 I-V 扫描测试, 紫外光波长为 365nm。很明显, 由磁控溅射方法沉积 Ag 电极的器件暗电流比热蒸发法在相同的偏压下大了 50 倍, 而光电流却仅为后者的 1/5, 因此光暗电流比相对较差。表 4.2 给出了在 2V 偏压下两种沉积电极方法得

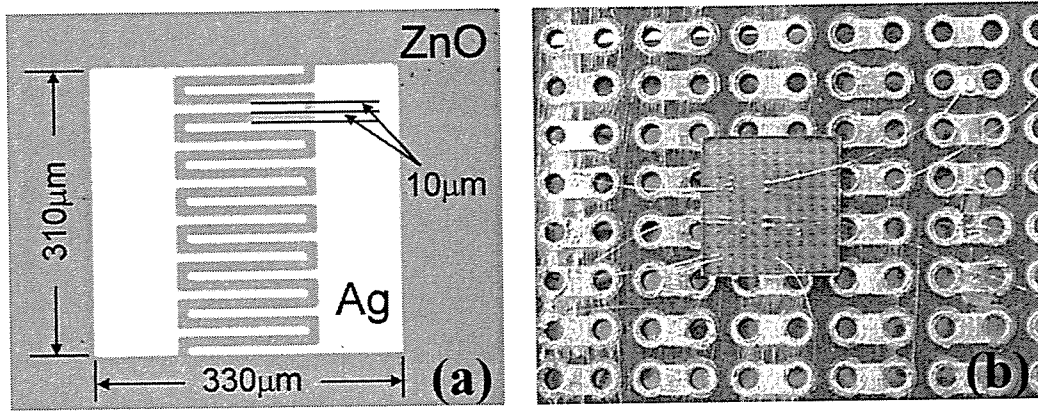


图 4.10 (a) Ag/ZnO 紫外探测器叉指电极单元照片 (b) Ag/ZnO 紫外探测器照片

到的探测器的光响应性能的比较。这主要是因为磁控溅射为低真空沉积，界面容易被杂质污染，而且 Ar 离子对 ZnO 表面的轰击也会增加表面缺陷，使界面载流子浓度增加，从而降低 Schottky 势垒高度，使得器件漏电流变大。另外，过大的

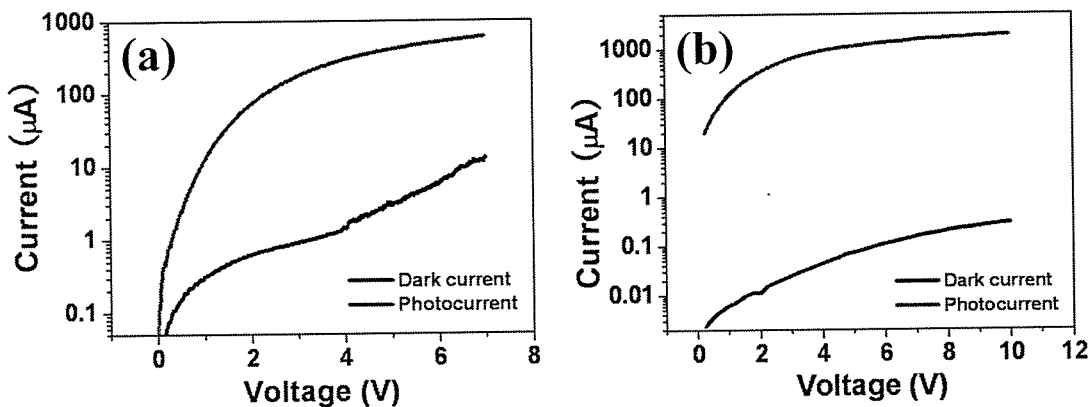


图 4.11 (a) 磁控溅射法、(b) 低温热蒸发法沉积 Ag 电极的紫外探测器光响应曲线

溅射能量可能导致沉积的金属为原子团簇而不是单个原子，因此不易在表面充分的迁移，使得界面金属与氧化物的成键不充分。而热蒸发法在超高真空下进行，

表 4.2 2V 偏压下不同沉积 Ag 电极方法得到的探测器性能比较

	暗电流 (nA)	光电流 (μA)	光暗电流比
磁控溅射法	613	71.3	116
低温热蒸发法	11	341	31000

背景气压为  $1 \times 10^{-8}$  mbar，高纯 Ag 放在坩埚中利用热量使其蒸发出原子，沉积在 ZnO 表面形核成膜，对界面几乎无任何损伤和污染，能够得到较好的接触性质。

### 4.3.2.2 SiO<sub>2</sub> 保护层

常温常压下 ZnO 的热力学稳定相是纤锌矿结构。纤锌矿结构的一个显著特点就是沿 c 轴的不对称性。纤锌矿 ZnO 的外延生长基本上都是沿着其中一条极轴方向 (Zn 面 (0001) 极化方向或 O 面 (000 $\bar{1}$ ) 极化方向) 进行的。沿 c 轴方向外延生长时, 薄膜的极性会对材料的各种性质 (化学性质和物理性质) 产生很大的影响。曾有工作报道过 GaN 薄膜的极性对其光学性质、电学性质、热稳定性、掺杂效率等方面产生的重要影响。与 GaN 相比, ZnO 的离子晶体特征更强, 它的自发极化现象更为明显, 极化强度更大。在 ZnO 薄膜的生长过程中, 极性表面上存在着大量的束缚电荷 (根据极性的不同, 束缚电荷的符号也不同), 导致表面能较高, 表面非常活泼、极不稳定。在暴露大气过程中, 为了降低能量, 表面上将吸附各种带电粒子来补偿这些束缚电荷, 而这些带电粒子的存在又将在 ZnO 表面层中引起附加的电场。总之, 极性表面较之非极性表面更易受到污染、更易发生变化, 这些不确定因素将会对半导体的表面特性产生重大影响, 进而影响到金属-ZnO 的界面接触以及器件性能的稳定性。

我们对已制备的 Ag/ZnO MSM 型紫外探测器的暗电流进行了测试, 发现制备的器件放置在大气中 25 天后暗电流增大了 8 倍左右, 其 I-V 曲线如图 4.12 所示。这个变化主要来源于器件表面与大气的接触, 极性的 ZnO 表面吸附空气中的水等杂质, 对 Schottky 结造成不利影响。为了防止器件表面与大气的接触, 我们在已制备的器件表面, 利用光刻技术和磁控溅射法, 沉积一层 30nm 厚的 SiO<sub>2</sub>

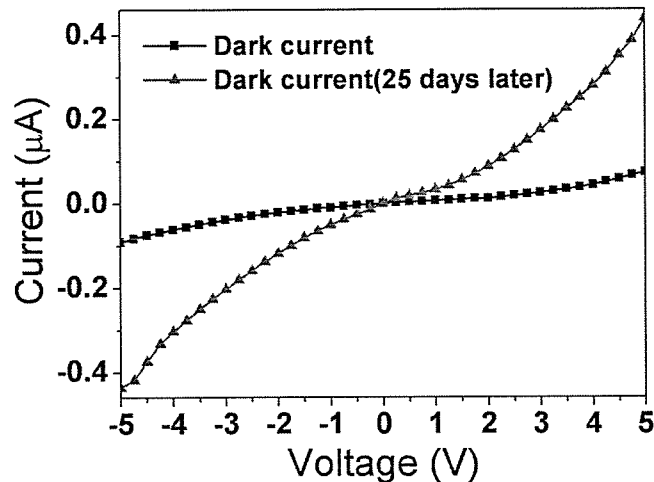


图 4.12 Ag/ZnO MSM 型紫外探测器及其放置在大气中 25 天后的暗电流曲线

作为保护层。沉积后的器件单元如图 4.13 (a) 所示, 除电极中两个方形区域以外的部分全部被  $\text{SiO}_2$  覆盖, 这两个方形区域作为压焊引线的区域。这样全部的 ZnO 极性表面与大气隔绝, 器件的性能得以稳定。图 4.13 (b) 给出了有无  $\text{SiO}_2$  保护层的器件的暗电流曲线, 可以看出无保护层的器件暗电流已经增大许多, 而有保护层的器件却基本保持了双 Schottky 结的性质, 在小偏压下, 仍然具有很小的暗电流。 $\text{SiO}_2$  除了有使器件与大气隔绝的作用, 可能还存在对 ZnO 表面的钝化作用, 其机理还在研究当中。

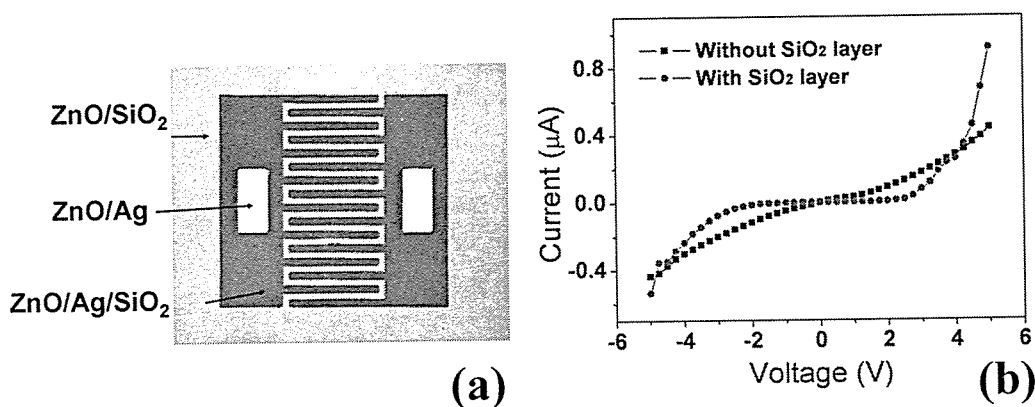


图 4.13 (a)有  $\text{SiO}_2$  保护层的 MSM 型 Ag/ZnO Schottky 紫外探测器单元照片; (b) 有、无  $\text{SiO}_2$  保护层的器件暗电流曲线。

#### 4.3.2.3 退火对器件性能的影响

退火是薄膜生长、器件制备中的一项重要工艺。J. K. Kim 等人研究了退火对 Ru、Ir 在 GaN 表面的接触性质的影响[24], 通过在氧气氛下退火, 促进了 Ru

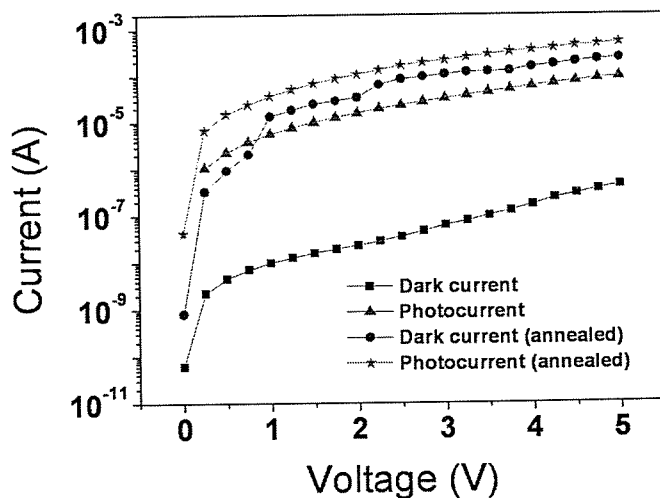


图 4.14 退火前后器件的光响应 I-V 曲线测试

和 Ir 氧化物形成, 有利于 Schottky 势垒的提高。我们也对 Ag/ZnO 体系进行了退火研究。MSM 型器件 (有 SiO<sub>2</sub> 保护层) 在大气中 200℃ 退火 15 分钟后, 进行了光响应测试, 并和未退火器件进行了比较。图 4.14 为退火前后器件的光响应 I-V 曲线。可以看到, 退火后的器件暗电流增加了近 3 个量级, 甚至超过了未退火器件的光电流, 而对波长为 365nm 的紫外光照基本没有响应。这是因为退火使得 Ag 与 ZnO 发生互扩散现象, 使得界面出现了 Ag 与 ZnO 的过渡区域。在此区域内, ZnO 的化学配比已经变化, 出现氧空位等缺陷, 增加了载流子浓度, 不利于 Schottky 结的形成。对于这个体系, 退火工艺更有利于欧姆接触的形成, 降低 Schottky 势垒高度。当器件暗电流急剧增大后, 虽然 ZnO 对紫外光仍然具有响应, 但是光生载流子和背底的载流子相比已经是相同量级甚至可以忽略, 因此在紫外光照下只有非常小的响应特性。对于器件的不同气氛下的退火还有待进一步研究。

#### 4.4 小结

本章对 Ag/ZnO Schottky 紫外探测器进行了细致地研究。首先分别研究了 Ag 在块体和薄膜 ZnO (0001) 表面不同温度下的沉积行为。Ag 为岛状生长模式, 室温下很难获得小厚度的 Ag 连续薄膜, 而低温有利于抑制岛边缘 Ag 原子的上爬 (upstep) 运动从而加速岛的侧向生长, 使岛在更小的厚度下连接成膜, 这有利于获得透过率更高的 Schottky 接触金属电极。接着研究了 SiO<sub>2</sub> 保护层对 MSM 紫外探测器光响应性能稳定性的作用。保护层使极性 ZnO 表面与大气隔绝, 有利于防止由于 ZnO 表面吸附杂质造成的性能变差。最后简单研究了大气下的退火对 Ag/ZnO Schottky 探测器性能的影响。退火造成了 Ag 与 ZnO 在界面处的互扩散, 使得 Schottky 势垒高度降低, 不利于器件的光响应性能。

## 参考文献

1. D.C. Reynolds, et al., *Journal of Applied Physics* **88** (4) (2000), p. 2152-2153.
2. 刘云燕等, *材料导报* **21** (10) (2007), p. 9-11.
3. K. Ip, et al., *Applied Physics Letters* **84** (15) (2004), p. 2835-2837.
4. U. Grossner, et al., *Applied Physics Letters* **85** (12) (2004), p. 2259-2261.
5. H. Fabricius, T. Skettrup, and P. Bisgaard, *Appl. Opt.* **25** (16) (1986), p. 2764-2767.
6. T.K. Lin, et al., *Journal of Crystal Growth* **281** (2-4) (2005), p. 513-517.
7. S. Liang, et al., *Journal of Crystal Growth* **225** (2-4) (2001), p. 110-113.
8. A.Y. Polyakov, et al., *Applied Physics Letters* **83** (8) (2003), p. 1575-1577.
9. H. Sheng, et al., *Applied Physics Letters* **80** (12) (2002), p. 2132-2134.
10. H. Frenzel, et al., *Applied Physics Letters* **92** (19) (2008), p. 192108-3.
11. 李红霞等, *功能材料* **35** (2004), p. 1091-1093.
12. E. Durliau, et al., *Applied Surface Science* **253** (2) (2006), p. 549-554.
13. C.T. Campbell, *Surface Science Reports* **27** (1-3) (1997), p. 1-111.
14. R. Vincent, *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* **321** (1971), p. 53-68.
15. L. Kong and L.J. Lewis, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **77** (16) (2008), p. 165422-5.
16. C.R. Henry, et al., *Surface Science* **253** (1-3) (1991), p. 177-189.
17. C.R. Henry, M. Meunier, and S. Morel, *Journal of Crystal Growth* **129** (3-4) (1993), p. 416-420.
18. M. Kubo, et al., *Applied Surface Science* **89** (2) (1995), p. 131-139.
19. K.R. Heim, et al., *Journal of Applied Physics* **80** (2) (1996), p. 1161-1170.
20. O. Dulub, L.A. Boatner, and U. Diebold, *Surface Science* **504** (2002), p. 271-281.
21. D.R. Sahu and J.-L. Huang, *Materials Science and Engineering: B* **130** (1-3) (2006), p. 295-299.
22. C.T. Campbell and A. Ludviksson. *Model for the growth and reactivity of metal films on oxide surfaces: Cu on ZnO(0001-bar)--O*. in *The 40th National Symposium of the American Vacuum Society*. 1994. Orlando, Florida (USA):

AVS.

23. K.H. Ernst, et al., Physical Review B **47** (20) (1993), p. 13782.
24. J.K. Kim and J.-L. Lee, Journal of The Electrochemical Society **151** (3) (2004), p. G190-G195.





## 第五章 硅基 ZnO 可见盲紫外探测器的设计、制备及其相关研究

### 5.1 引言

作为第三代半导体的核心基础材料，ZnO 具有非常优越的光电性能。ZnO 基紫外探测器是目前最被看好的应用之一，在民用上有重大的应用价值，如臭氧检测仪、火焰传感器、污染监测仪等。禁带宽度为 3.37eV 的本征 ZnO 经掺杂后，如掺 Mg 形成 MgZnO 合金，其禁带宽度可以随 Mg 含量的增加而变宽，从而使得探测范围能够向中紫外乃至深紫外方向扩展，这为盲探测器件的制备提供了条件。

p-n 结二极管光电探测器因其很高的探测率在现有的三种半导体光电探测器（光电导型，p-n 结型，Schottky 型）中最具优势，但是由于 ZnO 材料在制备 p 型上存在困难，目前国际上还没有稳定可控的方法制备出较高载流子浓度的 p-ZnO，因此对以其他 p 型材料（NiO, SiC, Si 等）为基础的异质结二极管的研究受到越来越多的关注[1, 2]。由于硅材料具有低廉的价格和成熟的半导体集成电路工艺，所以 Si 基 ZnO 器件将有巨大的潜力。硅材料作为一种窄带隙半导体，光响应波长范围非常广，覆盖了部分红外，整个可见和部分紫外波段。在可见光或近红外波段，硅基探测器已经用于射线测量和探测、工业自动控制、光度计量等；在红外波段主要用于红外热成像、红外遥感等方面。而对于紫外光探测，往往需要仅针对某个波段的紫外光进行响应，不受其他波段比如可见光的干扰，这样的器件可以工作在波长范围更广的背景辐射环境中。硅材料由于其本身的性质决定了它很难达到这个要求[3]，而通过与 ZnO 的紫外光导特性相结合，可以解决这一问题。但是目前已有的 n-ZnO/p-Si 异质结光探测器件都无法避免 Si 衬底带来的影响，大都对可见光仍然存在响应[4-6]，无法在可见光环境中对紫外光进行探测。

在本章，我们通过在 p-Si 和宽禁带半导体 n-ZnO 薄膜之间插入一层绝缘体

材料 MgO 而完全抑制了从近红外到可见波段的光响应, 实现了第三代宽禁带半导体 ZnO 基薄膜与硅的结合, 制造出了硅基可见盲紫外探测器。下面将详细介绍器件的设计思路、制备和表征。

## 5.2 p-Si/n-ZnO 异质结探测器的可见光响应

正如上文已谈到的, 制备 p-Si/n-ZnO 异质结探测器主要是想利用 Si 的廉价性与成熟的集成工艺和 ZnO 的宽禁带特性, 但是目前已报道的 p-Si/n-ZnO 质结探测器不仅对紫外光响应, 而且对包括可见在内的很大的波段都有光响应[4-6], 这使得器件无法在可见光环境中对紫外光进行探测, 大大降低了它的实用价值, 而这主要是因为衬底 Si 的窄禁带特性造成的影响。

如图 5.1 所示, 为零偏压下 p-Si/n-ZnO 异质结的光响应能带图。可以看到,

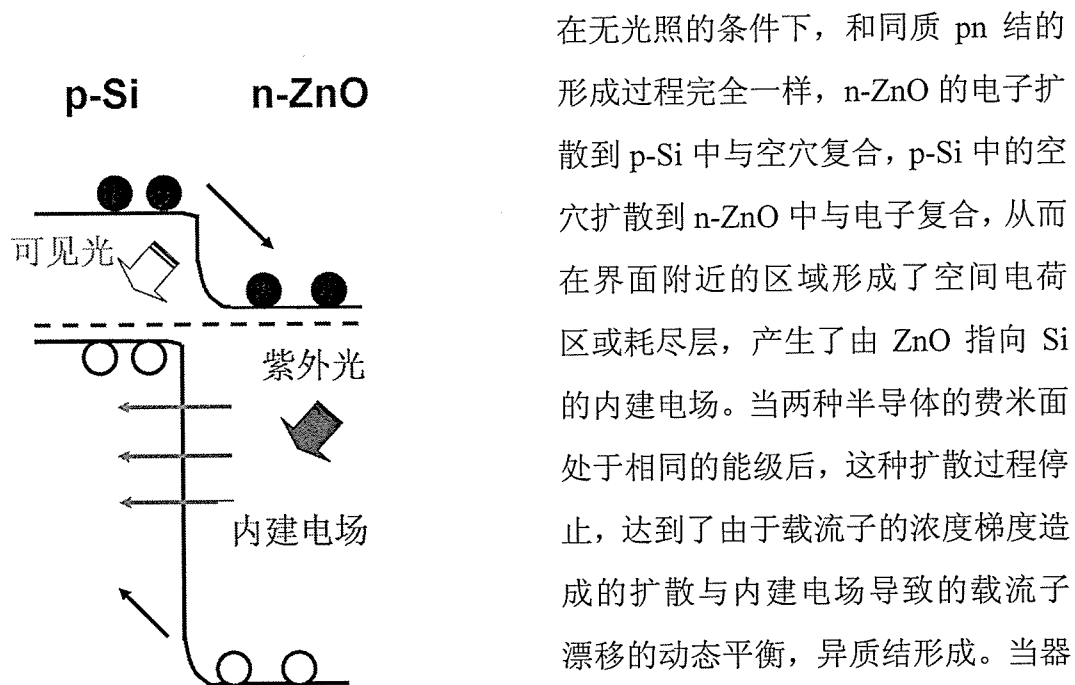


图 5.1 在可见光和紫外光照射下的 p-Si/n-ZnO 异质结能带示意图。实心圆表示光生电子, 空心圆表示光生空穴。

在无光照的条件下, 和同质 pn 结的形成过程完全一样, n-ZnO 的电子扩散到 p-Si 中与空穴复合, p-Si 中的空穴扩散到 n-ZnO 中与电子复合, 从而在界面附近的区域形成了空间电荷区或耗尽层, 产生了由 ZnO 指向 Si 的内建电场。当两种半导体的费米面处于相同的能级后, 这种扩散过程停止, 达到了由于载流子的浓度梯度造成的扩散与内建电场导致的载流子漂移的动态平衡, 异质结形成。当器件暴露在光照下时, 由于 ZnO 的宽禁带特性, 使得可见光 (可以包括部分红外光) 可以穿过 ZnO 而到达 Si 一侧, 激发出光生电子-空穴对, 在内建

电场的驱动下, 光生电子可以顺利的漂移到 ZnO 一侧并被电极俘获, 形成了光生电子电流, 光生空穴直接被在 Si 一侧的电极俘获形成光生空穴电流, 因此产生了可见光响应; 而紫外光直接被 ZnO 吸收产生光生电子-空穴对, 在内建电场

驱动下，同样的形成了光生电子和空穴电流。在负偏压下器件的工作原理和零偏压完全相同，只是负偏压加大了内建电场，使得光生电子-空穴对更容易分离形成光电流。

可见，由于加入 ZnO 层，p-Si/n-ZnO 异质结探测器对于紫外波段光响应大大增强，但是同时 Si 衬底对可见光的响应仍然很强。所以在实际使用中，为了去除可见光响应背底和噪声，类似于单一 Si p-n 结紫外探测器，需要使用昂贵的可见光滤波片。而我们针对这个问题，利用能带调制原理，通过在 p-Si 和 n-ZnO 之间插入一层 MgO，设计和制备新型的 p-Si/i-MgO/n-Zn 可见盲紫外探测器，实现了器件对可见光响应的抑制，使器件能够在可见光背景下对紫外光进行探测。

### 5.3 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结可见盲紫外探测器的制备及表征

#### 5.3.1 异质结探测器的制备

我们采用第三章介绍的低温界面控制三步法和 ZnO 双温缓冲层法来在 Si (111) 衬底上生长 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结。按照上文的分析，p-Si 采用高载流子浓度（或低电阻率）2 英寸衬底，电阻率为 0.05ohm-cm；ZnO 外延层厚度为 500nm，为非掺杂薄膜，目的是使得载流子浓度尽可能的低，有利于获得更宽的耗尽层。图 5.2 给出了在生长过程中各个方向的 RHEED 监测图。在 Si 和 ZnO 之间可以清楚的看到 MgO 层的形成，0°与 30°方向为两个对称方向。MgO 层厚度大约为 50nm，作为绝缘层隔开 Si 与 ZnO。

异质结样品生长之后利用微加工光刻技术，在 ZnO 薄膜表面制备出具有电极形状的光刻胶图形，再利用磁控溅射方法，在样品表面先后沉积 Ti、Au 作为电极，使用丙酮去胶后得到金属电极。之后样品在真空中 300℃退火 5 分钟，使得电极与 ZnO 形成良好的欧姆接触。电极为圆形，直径为 300μm。磁控溅射沉积 Ti、Au 的气压为 0.5Pa，功率分别为 120W、60W，厚度分别为 20nm、40nm。制备后的电极如图 5.3 所示，图中的十字为使用套刻技术所需要的对准标志（本实验未用到套刻技术）。样品的背部使用金属 In 作为欧姆接触电极。由于 Si 在大气中就可以被氧化，因此在整个器件的 Si 表面有绝缘的氧化层，在制备 In 电极时需要刮掉，以保证 In 与 Si 的欧姆接触性质。

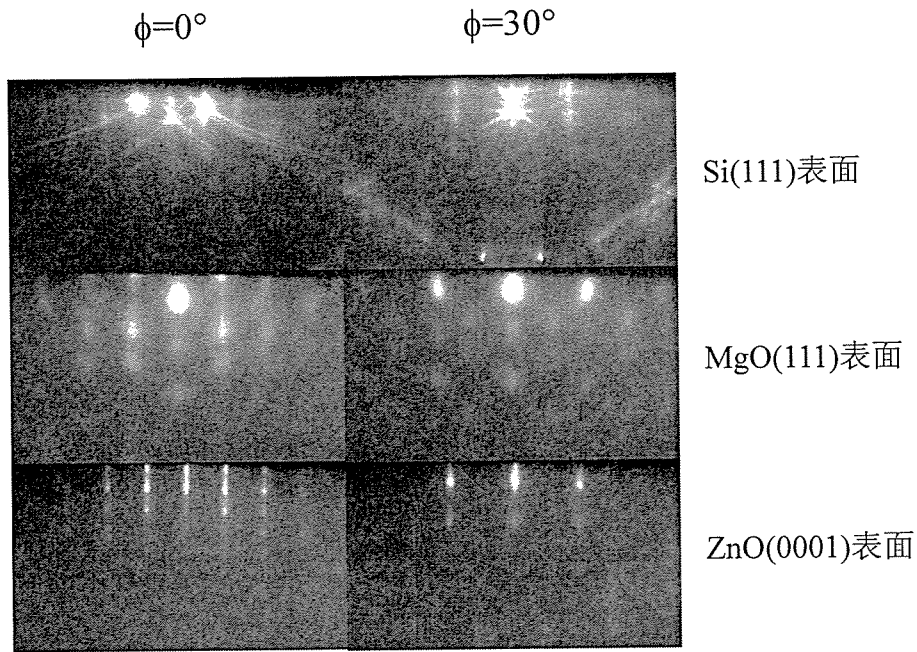
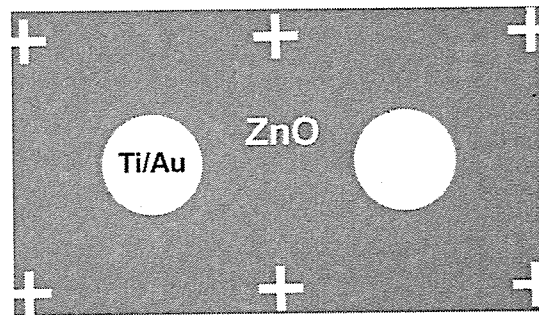


图 5.2 ZnO 薄膜的低温界面控制生长过程中的 RHEED 原位监测图

图 5.3 ZnO 表面的 Ti/Au 金属电极，直径为  $300\mu\text{m}$ 。

### 5.3.2 异质结的电学特性和光响应特性

#### 5.3.2.1 异质结的伏安特性

对 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结在黑暗的条件下进行了 I-V 测试，图 5.4 给出了测试样品的结构示意图和 I-V 曲线。很明显，I-V 曲线为典型的二极管整流曲线，在 +2V 的偏压下，电流达到  $4\mu\text{A}$ ，在 -2V 时反向电流只有不到  $1\text{nA}$ 。插图中以半对数坐标的形式给出了同一曲线。可以看到，在  $\pm 2\text{V}$  时的整流比接近 10000。在测试反向电流过程中，暗电流为纳安量级，已达到我们电学测试仪器的分辨率极限，存在明显的系统噪声。

下面对 I-V 曲线做进一步的分析。对于异质结二极管的伏安特性，用下面的

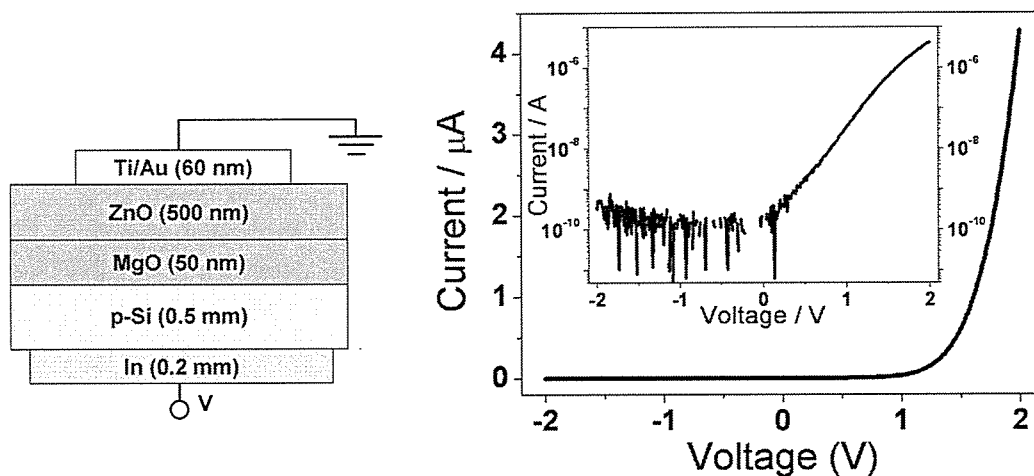


图 5.4 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结构示意图与 I-V 测试曲线，插图为半对数坐标 I-V。

公式来描述：

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV_j}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (5-1)$$

式中的  $I_s$  为反向饱和电流， $V_j$  为结电压， $n$  为指数因子， $q$  为电子电量， $k$  为波尔兹曼常量， $T$  为绝对温度。这与同质结二极管的伏安特性表达式在形式上完全一致，只不过对于同质结而言， $n$  为描述电流注入机制的理想因子，而本实验制备的样品由于 MgO 绝缘层厚度较大，认为是双异质结结构，因此其指数因子  $n$

的物理意义有待讨论。如果考虑到实际测试系统中的串联电阻  $R_s$ ，我们可以对系统做简化模型[7]，如图 5.5 所示，认为系统仅由一个理想异质结二极管和一个串联电阻  $R_s$  组成，那么电流电压满足

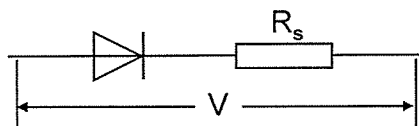


图 5.5 测试系统简化电路示意图

$$\frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I}{I_s} + 1\right) + IR_s = V \quad (5-2)$$

式中  $V$  为总电压。当  $I \gg I_s$  时（通常情况都可以满足），

$$I \frac{dV}{dI} \approx IR_s + \frac{nkT}{q} \quad (5-3)$$

式中  $dV/dI$  为微分电阻。利用上式，在  $I dV/dI - I$  曲线中，可以通过直线的斜率确定  $R_s$ 。另外，结电压可表示为

$$V_j = V - IR_s \quad (5-4)$$

当  $qV_j \gg kT$  时，(5-1) 式可写为

$$I = I_s \exp\left(\frac{qV_j}{nkT}\right) \quad (5-5)$$

把 (5-4) 式代入到 (5-5) 式中得到

$$\ln I = \ln I_s + \frac{qV_j}{nkT} \quad (5-6)$$

利用上式, 在  $\ln I - V_j$  曲线中, 通过直线的截距可确定反向饱和电流  $I_s$ 。对我们的实验数据进行拟合计算, 得到串联电阻为  $50\text{k}\Omega$ , 反向饱和电流为  $0.1\text{nA}$ 。串联电阻一般由电源内阻、器件本身的电阻以及电极与半导体的接触电阻组成, 而我们的结果中串联电阻主要来自  $\text{MgO}$  绝缘层所引入的电阻。 $\text{MgO}$  虽然是绝缘体, 但是在异质结生长过程中, 由于在其底部可能有未被氧化完全的金属  $\text{Mg}$ , 使得在高温生长  $\text{ZnO}$  时发生  $\text{Mg}$  向  $\text{MgO}$  中的扩散, 形成非化学配比的  $\text{MgO}_x$  ( $x < 1$ ) 材料[8, 9], 导致这层薄膜并非很好的绝缘层, 等价于引入了串联电阻。关于电极与半导体的接触电阻在下面的章节会做进一步分析。

### 5.3.2.2 金属电极的欧姆接触分析

正如第一章所介绍的, 金属半导体接触分为欧姆 (Ohmic) 接触和肖特基 (Schottky) 接触。Schottky 接触使金属与半导体的界面处产生了一个载流子的势垒, 形成了耗尽层, 使得其具有整流特性。Schottky 结在反向偏置时具有很大的电阻, 一般情况下不利于器件的性能 (利用 Schottky 结的器件除外)。而欧姆接触会在金属与半导体的界面处产生载流子的高浓度区域, 接触电阻可以忽略。对于我们的异质结紫外探测器来说, 希望在  $\text{Si}$  与  $\text{ZnO}$  表面的金属电极为欧姆接

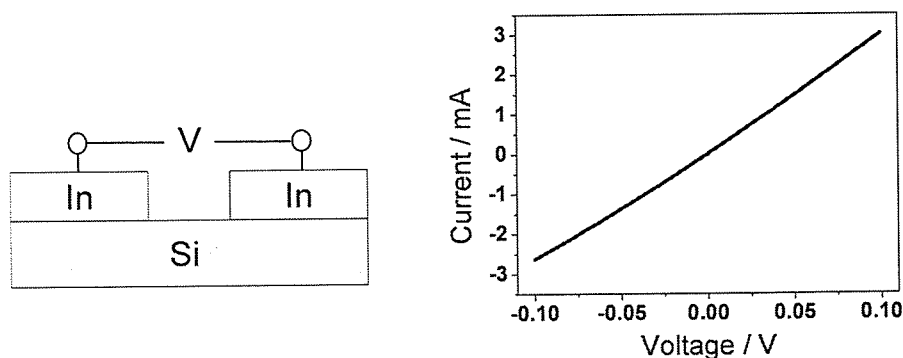


图 5.6 In-Si-In 结构的测试示意图与 I-V 测试曲线

触。我们使用金属  $\text{In}$  粘在刮掉氧化层的  $\text{Si}$  表面来作为电极。图 5.6 给出了 In-Si-In I-V 测试曲线, 两个测试电极间距约为  $5\text{mm}$ 。可以看出曲线为很好的直线, 这证

明了器件的 In/Si 为欧姆接触。而且由于 Si 的低电阻率，在 0.1V 的小电压下，电流已达到毫安量级，而在图 5.4 中的整流曲线中，即使是 2V 的正向偏压，电流仍然只有  $4\mu\text{A}$ ，因此 In/Si 的接触电阻在器件电性的测试中完全可以忽略。

对于 Ti/Au 与 ZnO 的接触性质，首先我们直接在器件的 ZnO 表面相邻两个圆形 Ti/Au 电极加偏压测试 I-V 曲线，如图 5.7 所示。可以看到，I-V 曲线并不是

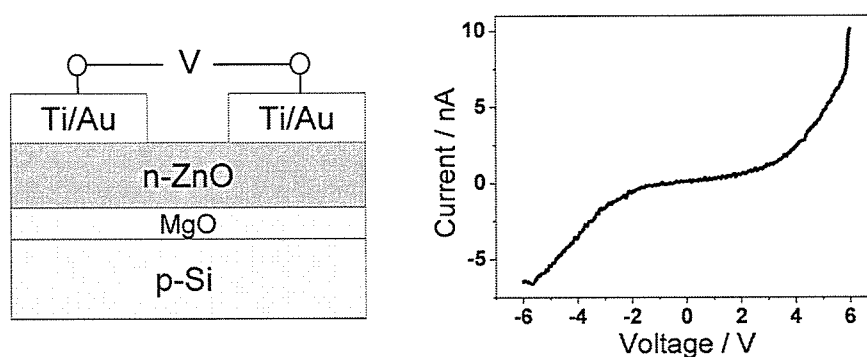


图 5.7 异质结样品 TiAu-ZnO-TiAu 结构的测试示意图与 I-V 测试曲线

直线，而是具有背对背整流特性的曲线。但是仔细分析后发现，这条曲线并不能反映 Ti/Au 电极与 ZnO 的接触性质。首先，对于具有背对背二极管整流特性的器件来说，在偏压下，总有一个结处于反向偏置，电流不会太大。从曲线中看到，在  $\pm 6\text{V}$  的偏压下，电流大约为  $7\text{nA}$ ，如果把此整流特性理解为 Ti/Au 与 ZnO 所形成的 Schottky 接触而导致的，那么这个小电流是由于 Ti/Au 与 ZnO 的 Schottky 结在反向偏压下的漏电流，但这是不合理的。从图 5.4 中的曲线中看到，在  $+2\text{V}$  偏压下，电流为  $4\mu\text{A}$ ，而此时对于假设的 TiAu/ZnO Schottky 结来说是反向偏置，电流远大于  $7\text{nA}$ 。说明图 5.7 的整流特性并不是来自于 Ti/Au 电极与 ZnO 的 Schottky 接触。那么如何理解曲线的非线性呢？我们看到，样品为 pN 异质结构，而且 p 型 Si 为高载流子浓度，n 型 ZnO 为非掺杂的低载流子浓度，耗尽层绝大部分存在于 ZnO 薄膜中，而且对几百纳米的厚度，有可能全部耗尽，使得 ZnO 薄膜处于高阻的状态。电流并不是简单的从一个电极通过 ZnO 薄膜到达另一个电极，而是先越过异质结到达 p 型 Si，然后从低阻的衬底流到另一个电极下，再次越过异质结到达电极。电流之所以选择这样的路径是因为这相对于直接从高阻的 ZnO 中流过反而是低电阻的路径。因此，图 5.7 的整流特性反映的是 p-Si/n-ZnO 异质结的性质。另外，图 5.4 的反向电流与图 5.7 在  $1\text{V}$  时的电流为同一量级，

符合我们的分析。

为了真正地反映和表征 Ti/Au 电极与 ZnO 的欧姆接触性质, 我们用在绝缘的蓝宝石衬底上生长的 ZnO 薄膜样品来进行测试。ZnO 的生长温度、Zn/O 束流比、生长时间, 以及 Ti/Au 电极的沉积工艺(溅射气压、功率、溅射时间、退火的温度、时间)都与异质结样品完全相同。图 5.8 给出了在蓝宝石衬底上制备的样品上进行 TiAu/ZnO 接触测试示意图与 I-V 测试曲线。在排除了衬底导电的影响后, 曲线为一直线, 表明 TiAu/ZnO 确实为欧姆接触, 而且由于 ZnO 并未形成

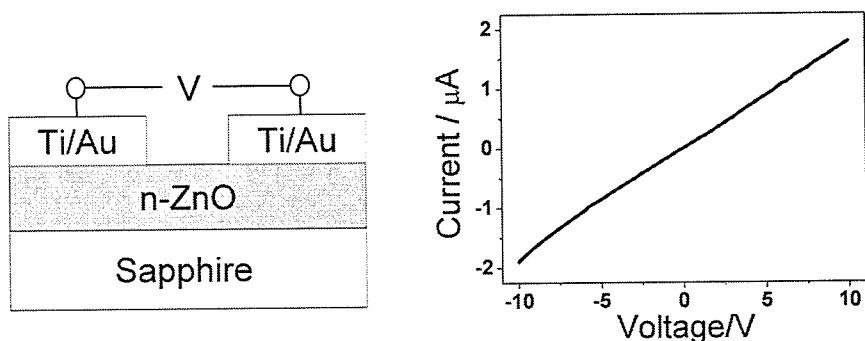


图 5.8 以蓝宝石为衬底的样品上 TiAu-ZnO-TiAu 结构的测试示意图与 I-V 测试曲线

耗尽层使得薄膜电阻也相对较小。这样, In/Si 与 TiAu/ZnO 都为欧姆接触, 图 5.4 给出的整流特性确为异质结的性质。

### 5.3.2.3 探测器的光响应谱

对可见盲紫外探测器的表征光响应谱是最重要的, 因为它能够给出器件对光的响应波段, 是表征器件具有可见盲紫外探测性能的最有力的证据。图 5.9 为 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结探测器在 -2V 偏压下的光响应谱。光源设备为 Nicolet

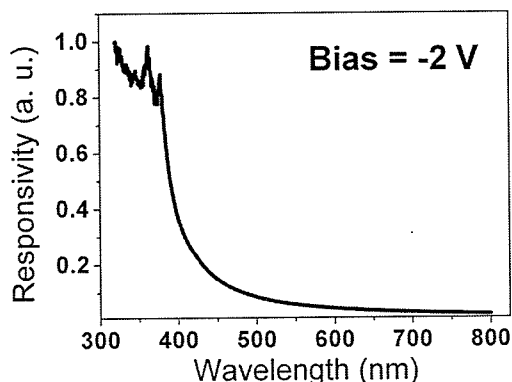


图 5.9 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结探测器在 -2V 偏压下的光响应谱



Evolution 300 紫外可见分光光度计, 电源为 Keithley 2400。从图中的曲线可以看到, 在 378nm 附近有一个明显的截止边, 这个截止波长对应着 ZnO 薄膜在室温下的近带边吸收。当波长小于 378nm 的紫外光照射到探测器表面时, 器件有明显的响应, 而对波长大于此值的部分紫外波段、全部可见波段几乎没有任何光响应。在此设备光强、-2V 偏压的条件下, 器件的紫外/可见光响应比 (UV/Visible rejection ratio) 为 45, 这表明, 此器件可以在具有可见光背景下进行紫外光的探测。另外, 在 400nm~500nm 波段电流并不立即达到最小, 而是经历了缓变的过程, 这是因为测试中在进行变波长的扫描时, 是由短波长向长波长方向变化, 而 ZnO 具有持续光电导效应 (Persistent photoconductivity, PPC), 使得器件在受到短波长照射后电流无法立即恢复到照射前的初始状态, 这个缺点只有通过 ZnO 薄膜本身的处理才能解决, 但不妨碍此异质结构对可见光响应的抑制作用。

## 5.4 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结可见盲紫外探测器的工作原理 [10]

### 5.4.1 异质结探测器的基本工作原理

我们对 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结器件结构的设计主要是基于对 p-Si/n-ZnO 异质结光响应原理的分析。p-Si/n-ZnO 异质结器件对可见光的响应, 是来源于 Si 衬底一侧的光生电子在内电场的作用下跨过结区, 构成电回路而贡献光电流。所以, 如果插入一势垒层阻碍 Si 一侧的光生电子输运, 但同时又不影响 ZnO 一侧光生载流子输运, 就可以有效的抑制器件的可见光响应。这里, 我们选用了 MgO 薄膜。MgO 与 Si、ZnO 在能带的匹配关系上具有非常大的优势, 表 5.1 给出了 Si、MgO、ZnO 的电子亲和能与带隙的数值。

表 5.1 Si、MgO、ZnO 的电子亲和能与带隙[11-14]

	Si	MgO	ZnO
电子亲和能 (eV)	4.05	0.85	4.35
能带宽度 (eV)	1.12	7.7	3.37

基于这些参数作出在平衡状态下的异质结能带图 5.10 (a)。在没有外加偏压的热平衡条件下, 由于载流子的扩散, p-Si 与 n-ZnO 的费米面处于相同的能级,

同时在 p-Si 和 n-ZnO 两侧分别形成了耗尽层。由于 MgO 绝缘层的存在, 对从 p-Si 中向 n-ZnO 运动的电子产生了一个 3.2V 的势垒, 而对于从 n-ZnO 向 p-Si 运动的空穴, 势垒高度仅为 0.83V。这两个势垒高度的明显不同是决定器件只对紫

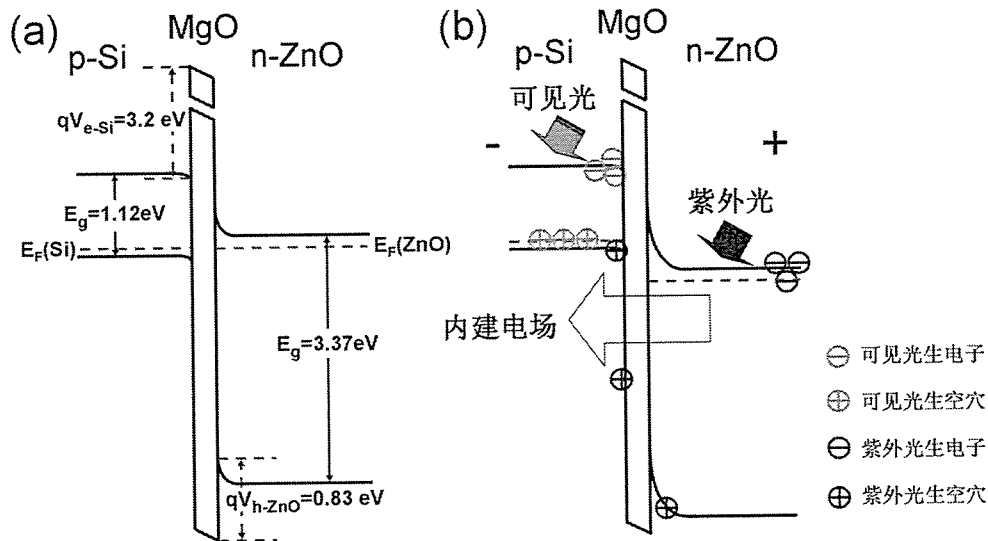


图 5.10 (a) 在零偏压、无光照、(b) 负偏压、有光照时的 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结能带图。

外响应的关键因素。器件的工作状态一般是在负偏压下 (p-Si 一侧的欧姆接触电极接电源负极), 如附图 5.10 (b)。当有光照射到器件时, 由于 ZnO 和 MgO 都是宽带隙晶体, 因此波长大于截止波长 (ZnO 室温下近带边吸收峰为 380nm) 的光 (主要是可见光) 将穿过 ZnO 和 MgO 到达 p-Si, 并在 Si 中的耗尽层中被吸收, 产生光生电子空穴对, 并在结电场的作用下向相反方向运动。由于 MgO 对电子的势垒作用, 电子积累在 p-Si 与 MgO 的界面处不能到达 ZnO 一侧, 因此不能形成电子电流; 虽然 MgO 对空穴的势垒作用很小, 但是 n-ZnO 中的空穴为少数载流子, 浓度很低, 并且在可见光的照射下没有数量的变化, 因此不会形成从 ZnO 到 Si 的空穴电流。而且, 积累在 Si/MgO 的电子在很短的时间内又与 p-Si 中的空穴复合, 达到了载流子的光激发与再复合的平衡, 没有光电流的产生。而当波长小于截止波长的紫外光照射到器件上时, 立即被 ZnO 吸收, 光生电子直接被 n-ZnO 一侧的欧姆电极俘获, 形成电子电流; 而光生空穴可越过 MgO 较低的势垒到达 Si 一侧, 从而被 Si 的欧姆接触电极俘获, 形成空穴电流。综上所述, 器件具有了抑制可见光响应、只对波长小于 380nm 的紫外光响应的特性, 即具

有可见盲的紫外响应特性。ZnO 薄膜层的电子载流子浓度要尽可能小，而 p-Si 的空穴载流子浓度要尽可能大，目的是要在 n-ZnO 一侧形成更宽的耗尽层，以作为吸收紫外光的工作区域。

总之，通过对制备出的异质结的测试表征，证明了 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结能够用于可见盲紫外光的探测。

#### 5.4.2 不同厚度 MgO 层对器件光响应的影响

我们已经按照设计的异质结构成功的制备了 Si 基可见盲紫外探测器。为了进一步研究 MgO 层在器件结构中的关键作用，我们又制备了两个不同 MgO 层厚度的 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结样品作为对比。图 5.11 为三个样品的 I-V 特性曲线。可以明显的看出，随着 MgO 厚度的增加，相同偏压下的电流降低了，这是由于 MgO 引入的串联电阻造成的。另外，MgO 厚度的增加使得整流比提高了。图 5.12 给出了 6nm、30nm、50nm 厚度的 MgO 层的异质结探测器在黑暗、白光、365nm 的紫外光照的条件下得到的 I-V 测试曲线，偏压的范围从 0V 扫描到 -2V。表 5.2 给出了图 5.12 中在 -2V 偏压下的各个条件测试的电流值以及由此计算出的紫外/可见光电流比值。经过对比可以发现两个特点：（1）三个样品在相同条件下测试的电流值都随 MgO 厚度的增加而降低；（2）紫外/可见光电流比随 MgO 厚度增加而增大。下面详细分析产生这两个现象的原因。

第一个特点很容易理解，前面已经提到，MgO 本身是绝缘材料，即使是非常薄的一层也会引入相当大的电阻，对于我们的 MgO 层，虽然可能含有从底层扩散而来的未被氧化的金属 Mg[9]，使得其电阻率大大降低，但是相对于普通半

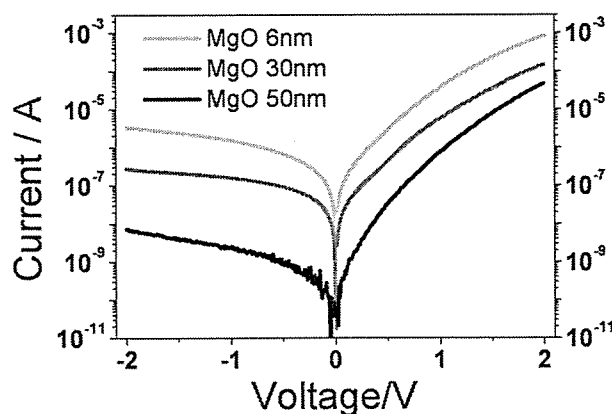


图 5.11 不同 MgO 层厚度的 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结 I-V 曲线

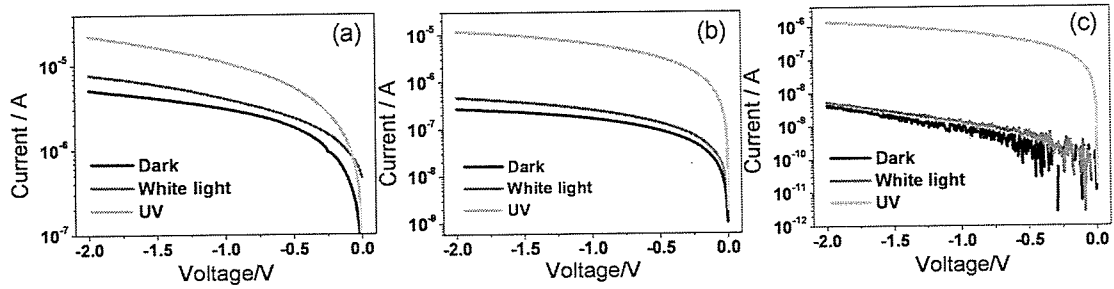


图 5.12 MgO 层厚度为 (a) 6nm、(b) 30nm、(c) 50nm 时在黑暗、白光、365nm 紫外光照条件下的 I-V 曲线图。

表 5.2 不同 MgO 层厚度异质结探测器在 -2V 偏压下的暗电流、可见光电流、365nm 紫外光电流及其对比关系

MgO 层厚度	6nm	30nm	50nm
$I_{UV}(\text{nA})$	22000	12000	1400
$I_{\text{visible}}(\text{nA})$	7700	480	5.3
$I_{\text{dark}}(\text{nA})$	5000	270	4.3
$I_{UV}/I_{\text{visible}}$	2.9	25	264

导体而言仍是高阻材料。因此，异质结随着 MgO 厚度的增加，在相同条件下测得的电流会降低很多，这是 MgO 绝缘性质的体现。

下面我们仔细分析一下第二个特点。既然紫外光电流也随 MgO 厚度增加而降低了，那么其紫外/可见光电流比的增加主要来自其可见光电流的更大程度的降低。其实紫外/暗电流比同样大大增加，源于暗电流随 MgO 厚度的更大程度的降低。这些现象可用上面介绍的可见盲紫外探测器件的工作原理来解释，MgO 层引入了对 Si 中的电子和 ZnO 中空穴迥然不同的势垒高度（前者为 3.2V，后者为 0.83V），是理解此现象的关键。图 5.13 (a) 重新给出了无 MgO 层时含有 Si 与 ZnO 带阶 ( $\Delta E_c$  和  $\Delta E_v$ ) 参数的异质结能带图。根据扩散理论[15]，异质结伏安特性中的电子电流密度  $J_n$  和  $J_p$  可以表达为

$$J_n = \frac{qD_{n1}n_{20}}{L_{n1}} \exp\left(\frac{-q(V_D + \Delta E_c)}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right) \quad (5-7)$$

$$J_p = \frac{qD_{p2}p_{10}}{L_{p2}} \exp\left(\frac{-q(V_D + \Delta E_v)}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right) \quad (5-8)$$

其中  $q$  为电子电量， $k$  为波尔兹曼常量， $T$  为绝对温度， $D_{n1}$ ， $L_{n1}$  为 p 型 Si 中少数载流子电子的扩散系数和扩散长度， $D_{p2}$ ， $L_{p2}$  为 n 型 ZnO 中少数载流子空穴的扩散系数和扩散长度， $V_D$  为内建电势， $n_{20}$ ， $p_{10}$  为 n 型 ZnO 和 p 型 Si 中多数

载流子电子和空穴的浓度。我们可以得到电子与空穴的注入比为

$$\frac{J_n}{J_p} = \frac{D_{n1}n_{20}L_{p2}}{D_{p2}p_{10}L_{n1}} \exp\left(\frac{\Delta E_v - \Delta E_c}{kT}\right) \quad (5-9)$$

上式中  $D_{n1}$  与  $D_{p2}$  及  $L_{p2}$  与  $L_{n1}$  相差不大，而  $n_{20}$  与  $p_{10}$  近似等于 n 型与 p 型的掺杂浓度，一般相差不超过 5 个量级。但是指数项  $\exp[(\Delta E_v - \Delta E_c)/kT]$  在本异质结中为  $10^{37}$ ，因此无论是在正向还是在反向偏压下，暗电流几乎完全是电子电流。插入 MgO 层后，如图 5.13 (b) 所示，MgO 改变了两侧半导体电子和空穴迁移所面临的势垒，对于 p-Si/n-ZnO 异质结，其暗电流主要是电子电流，而 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结暗电流中的电子电流却被很好的抑制，使得暗电流大幅度降低。当有可见光和紫外光照射到 p-Si/n-ZnO 异质结上时，分别在 Si 中和 ZnO 中产生的电子-空穴对被内建电场（或负偏压）驱动顺利的形成光生电流。但是对于 p-Si/i-MgO/n-ZnO 结构，MgO 层能够有效的阻止 Si 中的电子向 ZnO 中的迁移，从而抑制绝大部分的暗电流和可见光电流，这是由 MgO 对 Si 中电子的 3.2V 的势垒高度决定的；而对于紫外光在 ZnO 中产生的电子-空穴对，电子可以直接被正电极俘获形成电子电流，空穴也可以较容易的越过 MgO 的 0.83V 的低势垒到达 Si 一侧，形成空穴电流。所以对紫外光的响应，在这两种结构中是相差不大的，差别主要产生于由于 MgO 的绝缘性质造成的大电阻的引入；而对于暗电流或可见光的响应，却在能带结构上得到了抑制，当然也包含了大电阻带来

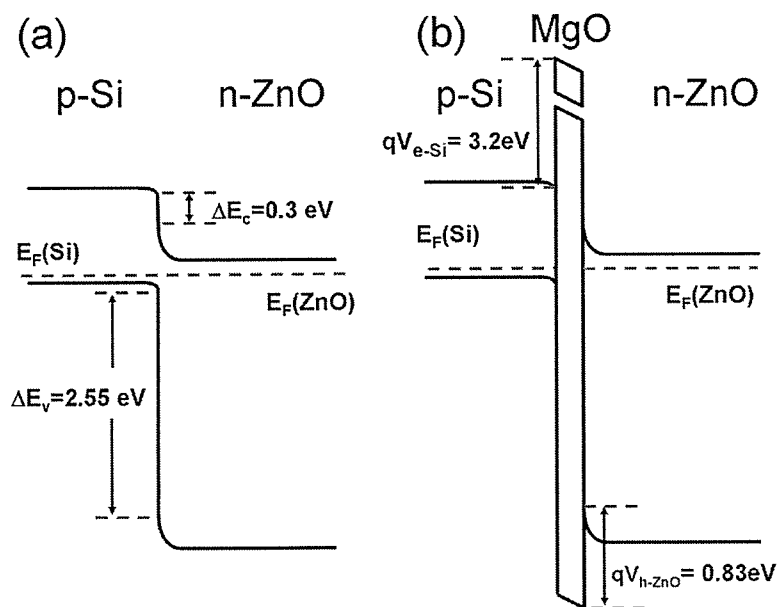


图 5.13 (a) p-Si/n-ZnO 与 (b) p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结能带示意图

的影响。综上所述,我们能够合理的解释上文提到的特点(2),MgO 层使得紫外光光电流降低较小,而使得暗电流和可见光电流减低很大,从而实现了紫外/可见(暗)电流比的大幅度提高。这一现象同时也更加说明了 MgO 在此异质结中所起到的关键作用是符合我们预期的理论分析的。

我们的实验中用到的三个样品的 MgO 厚度为 6nm、30nm 和 50nm。在实际的生长工艺中[8],不能保证预沉积的金属 Mg 被完全氧化,这样有可能在高温生长 ZnO 时,由  $Mg_2Si$  分解的 Mg 会扩散到 MgO 层中形成  $MgO_x$  ( $x < 1$ ) [9],使 MgO 的绝缘性能降低。所以,三个逐渐增大厚度的 MgO 本质上是在逐渐增加 Si 与 ZnO 界面处的绝缘性质,使得器件性能得以优化。或者说,在我们的器件中 6nm 的 MgO 层绝缘性能要远差于 50nm 的 MgO 层,从而体现出后者的优越性。因此,获得一个高质量的 MgO 薄膜在 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结可见盲紫外探测器中也是至关重要的。

另外,作为本实验的一个佐证,我们还研究了上述三个不同厚度 MgO 薄膜样品的光生伏特效应。如图 5.14 所示,(a)、(b)、(c) 分别为厚度为 50nm (样品 A)、30nm (样品 B) 和 6nm (样品 C) 的 MgO 层的 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结的光生伏特效应图。测试方法为使用 Keithley2400 直接连接异质结两极,然后在黑暗、弱白光、强白光和波长为 365nm 的紫外光的环境下探测两极产生的电压。图中横坐标单位为测试系统采集的数据点数,可以认为是测试时间。测试系统的背底噪声为 0.16mV 左右,低于此噪声值的响应都不能被探测到。从图 (a)

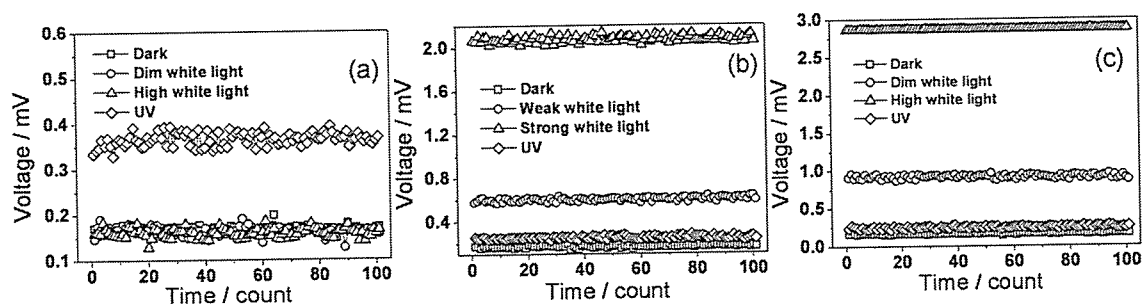


图 5.14 (a) 50nm (b) 30nm (c) 6nm MgO 层厚度的 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结探测器暗电流,弱白光、强白光、365nm 紫外光电流对比曲线。

中可以看到,对于 A 样品,只有在紫外光的照射下才有光电压,说明可见光产生的电子-空穴对不能够顺利到达两极产生电势差。在图 (b) 中, MgO 层厚度

降为 30nm，其对可见光响应的抑制作用明显降低。在紫外光下，光电压与 A 样品相当。而在弱白光照射下，也产生了 0.6mV 的光电压，原因为在 Si 中产生的电子-空穴对在内建电场下漂移到两电极的结果；在强白光照射下，光电压更明显，达到 2mV。这已经能够体现出 MgO 层在抑制在 Si 中产生的载流子的漂移的作用了。在图 (c) 中，样品 C 的 MgO 层厚度降为 6nm，紫外光电压同样与样品 A、B 相当，但是弱白光电压和强白光电压都比样品 B 要高，这说明 MgO 厚度的进一步降低使得对 Si 中的可见光响应的抑制作用更加减小了。

上面对于器件光伏效应的研究更加证明了我们对于 MgO 层作用的认识。MgO 层在 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结可见盲紫外探测器中发挥着关键的作用。

### 5.5 p-Si/i-MgO/n-ZnO 正向大电压作用后的不可恢复性

前面详细介绍了 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结作为可见盲紫外探测器的工作原理，器件主要工作在反向偏压下，下面介绍此异质结在正向偏压下的行为。

图 5.15 为 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结的 I-V 曲线，MgO 厚度为 50nm，为了清楚的看到反向电流的数值，(a)、(b) 为同一组数据在线性、半对数坐标下的曲线。同一个异质结器件单元按测试的先后顺序标号为 1、2、3。从图 (a) 中可以看出，第一次测试在 4V 正向偏压附近，电流突然剧增，但并不是通常异质结的开启，之后的第二次测试 I-V 特性发生变化，在相同偏压下电流大大增加。

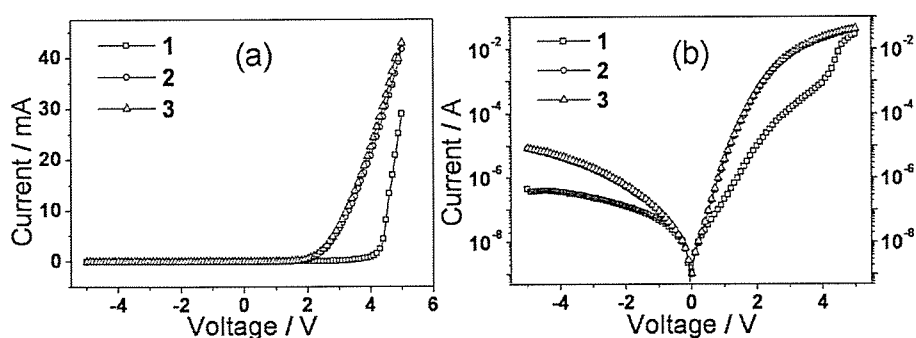


图 5.15 p-Si/i-MgO(50nm)/n-ZnO 异质结在 (a) 线性、(b) 半对数坐标下的 I-V 测试曲线，1、2、3 为同一异质结测试的先后顺序标号。

第三次测试（实际上包括以后的多次测试）I-V 特性基本不再变化，达到稳定。我们认为这是由于过大的电流对 MgO 层造成破坏而产生的。前面已经提到过，

MgO 层由于生长工艺的限制,可能会出现 Mg/Si 界面的 Mg 在高温下扩散进入 MgO 中的现象,使得 MgO 层的结晶质量不是很好,其中存在着缺陷。当有大电流通过 MgO 薄膜时,可能会由于局部过热导致缺陷进一步扩大蔓延,使得 MgO 绝缘性能进一步下降,器件漏电流增大,造成了不可恢复的破坏。经过大电流后的器件不能再作为可见盲紫外探测器使用,因为其对可见光响应的抑制作用已经大大降低。

我们进一步研究了可以对 50nm 厚度 MgO 层的异质结造成破坏的电压下限(以下称临界电压)。图 5.16 (a) 中的空心标注的曲线为同一个器件单元按从小到大的电压扫描顺序先后扫描 0~3.8V、4.0V、4.2V、4.4V、4.6V 的电压范围得到的结果。从 (b) 中的放大图中可以看到,每一次扫描电流都不能和上一次严格重复,而且这种电流的偏离随扫描电压的增加越来越大。在 0~3.8V 和 0~4.0V 下的扫描曲线近似重合,这说明在 4V 左右的正向偏压下,电流开始对器件造成影响。实心标注的曲线为另一个相同结构的异质结器件单元在  $\pm 5.0\text{V}$  的电压范围内扫描两次的结果,从 5V-1 曲线可以看出,在 4.2V 时电流突然剧增,当再进行 5V-2 的扫描时,电流已经完全发生变化。图 5.17 给出了一组此异质结在 0~3.6、

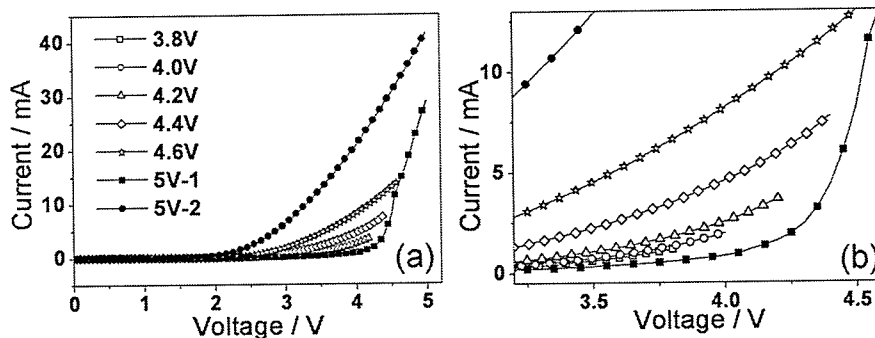


图 5.16 p-Si/i-MgO(50nm)/n-ZnO 异质结在不同电压范围内的 I-V 特性曲线。(a) 中空心的图注为同一异质结器件单元先后按照 0~3.8V、4.0V、4.2V、4.4V、4.6V 顺序的扫描曲线;实心图注 5V-1 和 5V-2 分别为另一器件单元先后进行 0~5V 扫描的曲线。(b) 为 (a) 的局部放大图。

3.8、4.0、4.2、4.4、4.6V 下分别扫描两次的 I-V 特性曲线。从这组图能够清楚的看出,在小电压 ( $\leq 3.8\text{V}$ ) 下扫描时,两次电流电压曲线基本重合;从 4.0V 开始,两次扫描的曲线开始偏离;4.2V 扫描的曲线偏离最大;4.6V 以后曲线再次基本重合,达到稳定。所以,我们得出对于 50nm 厚度的 MgO



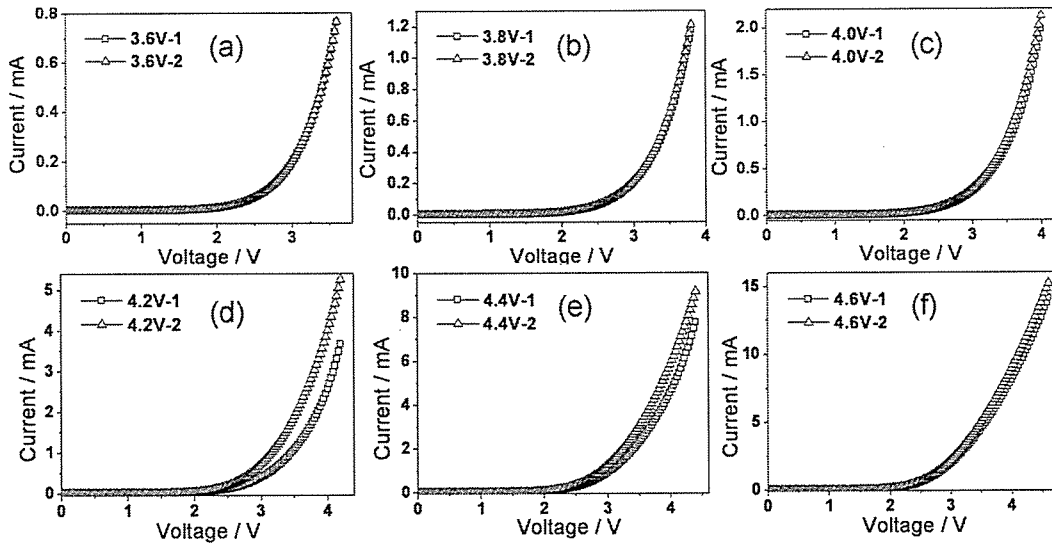


图 5.17 p-Si/i-MgO(50nm)/n-ZnO 异质结在 0V 至 (a) 3.6V, (b) 3.8V, (c) 4.0V, (d) 4.2V, (e) 4.4V, (f) 4.6V 下连续扫描两次的 I-V 特性曲线。

层的异质结来说, 4.2V 是能够对器件造成破坏的电压下限, 大于等于 4.2V 的正向电压, 都会使得器件的电学性质发生不可恢复的明显变化。

既然认为这个临界电压与 MgO 层有关, 那么对于其他厚度 MgO 的异质结而言, 临界电压应有所不同。我们按照上文的研究思路进一步研究了 6nm 厚度 MgO 层异质结的临界电压。图 5.18 为 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结的 I-V 曲线, MgO 厚度为 6nm, (a)、(b) 为同一组数据在线性、半对数坐标下的曲线。同一个异

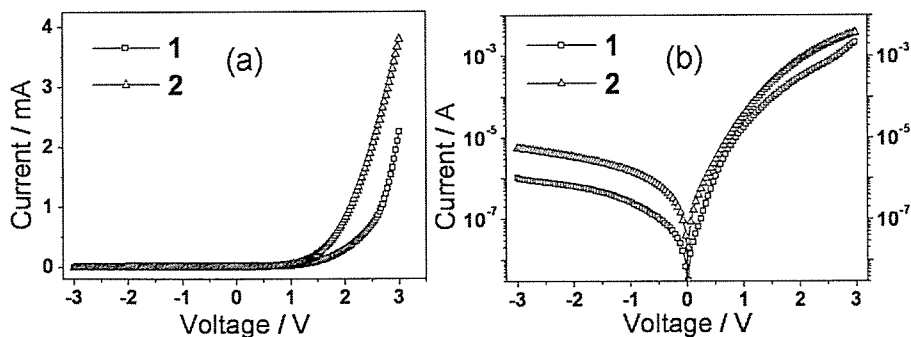


图 5.18 p-Si/i-MgO(6nm)/n-ZnO 异质结在 (a) 线性、(b) 半对数坐标下的 I-V 测试曲线, 1、2 为同一异质结测试的先后顺序标号。

质结器件单元按测试的先后顺序标号为 1、2。和预期的一样, 器件也在某个正向偏压下发生电流的剧增, 使异质结被破坏, 而且这个电压为 2~3V, 小于 50nm 厚度 MgO 层的器件。和图 5.16 类似, 图 5.19 给出了同一个器件单元按从小到大

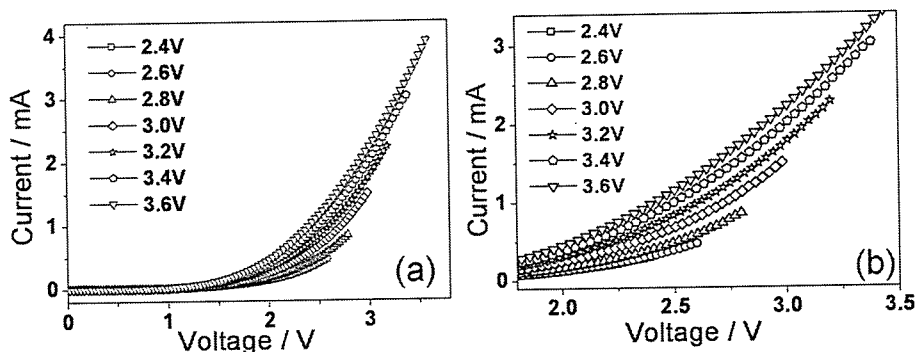


图 5.19 p-Si/i-MgO(6nm)/n-ZnO 异质结在不同电压范围内的 I-V 特性曲线。(a) 为同一异质结器件单元先后按照 0~2.4V、2.6V、2.8V、3.0V、3.2V、3.4V、3.6V 顺序的扫描曲线；(b) 为 (a) 的局部放大图。

的电压扫描顺序先后扫描 0~2.4V、2.6V、2.8V、3.0V、3.2V、3.4V、3.6V 的电压范围得到的结果。从 (b) 中的放大图中可以看到，在经历了 2.6V 的正向偏压后，电流逐渐增大，MgO 层逐渐被破坏。而扫描 0~2.4V 的小电压范围时，电流基本与 0~2.6V 的扫描曲线重合。因此，在 2.6V 的正向偏压下电流开始对器件造成影响。图 5.20 给出了同一电压范围连续扫描两次的 I-V 曲线图。可以看出，

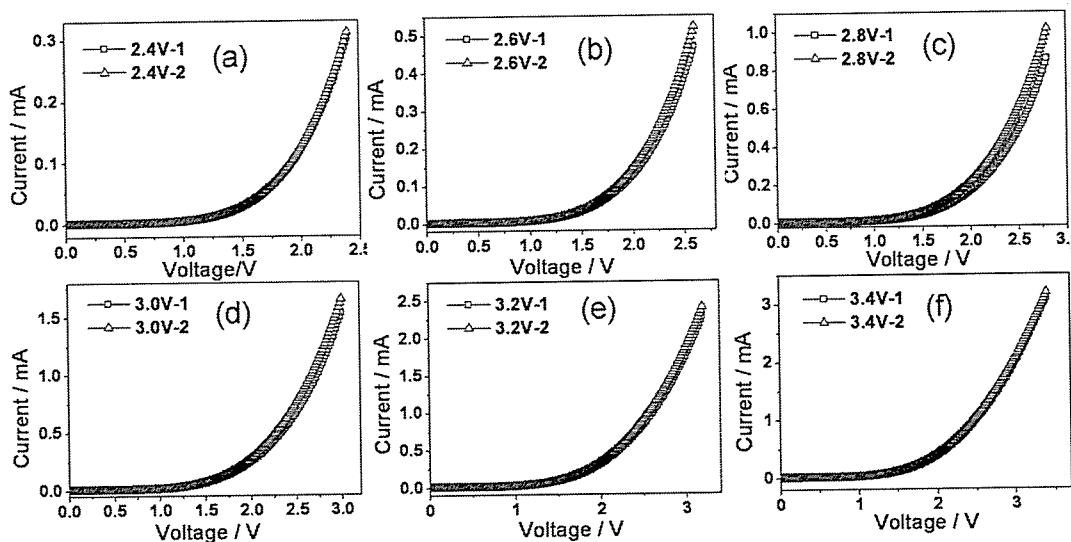


图 5.20 p-Si/i-MgO(6nm)/n-ZnO 异质结在 0V 至 (a) 2.4V, (b) 2.6V, (c) 2.8V, (d) 3.0V, (e) 3.2V, (f) 3.4V 下连续扫描两次的 I-V 特性曲线。

在 2.6V 的正向偏压下，电流开始有所偏移；2.8V 为电流偏移量最大的电压；超过 2.8V 以后，电流偏移逐渐减少，最后基本达到稳定。所以，对于 6nm 厚度的

MgO 层的异质结来说, 2.8V 是能够对器件造成破坏的电压下限, 即我们所说的临界电压。通过比较我们发现, MgO 层越厚的异质结的临界电压越大, 这是容易理解的, 厚度大的绝缘层的绝缘性在相同的电流下更不容易被破坏, 需要更大的电流才能实现。另外, 从图 5.17 (d) 和图 5.20 (c) 的对比发现, 在临界电压下, 电流的偏移程度也是和 MgO 的厚度相关的。这是因为对于 50nm 厚度 MgO 的异质结而言, 其整流特性更为显著, 以致于在 MgO 遭到破坏时, 漏电流增加会很明显; 而 6nm 厚度 MgO 在异质结中所发挥的作用本来就不大, 使得即使其被破坏, 漏电流的增大也不明显。这也说明了器件的整流特性与 MgO 厚度或是绝缘性能是相关的。

## 5.6 小结

本章介绍了 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结可见盲紫外探测器的设计思路及其工作原理, 并按照设计的器件结构使用 MBE 方法在 Si (111) 衬底上生长出此异质结, 然后利用微加工技术和金属电极沉积工艺制备出探测器的原型器件。经测试, 异质结在 $\pm 2\text{V}$  偏压下具有较高的整流比 (10000), 在-2V 反向偏压下暗电流小于 1nA。探测器工作在反向偏压下, 截止波长约为 380nm, 完全实现了对可见光响应的抑制, 能够在可见光环境中对紫外光进行探测。MgO 层是紫外探测器能够实现可见盲紫外探测的关键。通过能带理论, 解释了其能够抑制可见光响应的原因, 并提出了进一步优化器件性能的方向, 为下一步的研究打下基础。

## 参考文献

1. Y.I. Alivov, et al., *Applied Physics Letters* **86** (24) (2005), p. 241108-3.
2. H. Ohta, et al., *Applied Physics Letters* **83** (5) (2003), p. 1029-1031.
3. M. Razeghi and A. Rogalski, *Journal of Applied Physics* **79** (10) (1996), p. 7433-7473.
4. I.S. Jeong, J.H. Kim, and S. Im, *Applied Physics Letters* **83** (14) (2003), p. 2946-2948.
5. S. Mridha and D. Basak, *Journal of Applied Physics* **101** (8) (2007), p. 083102-5.
6. C.H. Park, et al., *Applied Physics Letters* **82** (22) (2003), p. 3973-3975.
7. T.L. Paoli and P.A. Barnes, *Applied Physics Letters* **28** (12) (1976), p. 714-716.
8. X.N. Wang, et al., *Applied Physics Letters* **90** (15) (2007), p. 151912-3.
9. 王喜娜, 博士论文, Si 基高质量 ZnO 薄膜的控制生长、界面结构与性能研究, 中国科学院物理研究所 (2007), p. 64-69.
10. 张天冲等, 发明专利, 一种硅基双异质结可见盲紫外探测器及其制造方法, 申请号: 200810227958.9 (2008).
11. D.G. Baik and S.M. Cho, *Thin Solid Films* **354** (1-2) (1999), p. 227-231.
12. B. Brennan, S. McDonnell, and G. Hughes, *Journal of Physics: Conference Series* **100** (2008), p. 042047.
13. D.M. Roessler and W.C. Walker, *Physical Review* **159** (3) (1967), p. 733.
14. X.W. Sun, et al., *Applied Physics Letters* **92** (11) (2008), p. 111113-3.
15. 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生等编著, 《半导体物理学》(第 6 版), 电子工业出版社 (2003), p. 292-296.

## 第六章 MgZnO 基紫外探测器研究

### 6.1 引言

禁带宽度为 3.37eV 的本征 ZnO 经掺杂后, 如掺 Mg 形成  $Mg_xZn_{1-x}O$  合金, 其禁带宽度可以随 Mg 含量  $x$  的增加而变宽, 从而使得探测范围能够向中紫外乃至深紫外这些具有重要应用价值的波段扩展。太阳是最大的紫外光源, 地球周围大气层和距地球表面 15~20km 处的臭氧层对太阳光中 290nm 以下的紫外光具有强烈的吸收作用, 波长在 290nm 以下的紫外线几乎不能到达地球表面, 因此, 200~290 nm 波段的紫外光又称为太阳盲紫外或日盲紫外 (Solar Blind) [1]。通常把工作在这个波段的探测器称为“日盲”中紫外探测器。由于在中紫外区有很好的背底, 因此“日盲”中紫外探测器可以不受太阳光的干扰, 在民用上有重大的应用价值, 如臭氧检测仪、火焰传感器、污染监测仪等。目前使用的紫外探测器仍然以光电倍增管和硅基紫外光电二极管为主。但是前者需要在高电压下工作, 而且体积大、效率低、易损坏且成本较高; 后者则需要附带昂贵的滤波组件, 对于实际应用都有一定的局限性。因此, 发展新型的宽带隙半导体紫外探测器成为人们关注的焦点。在过去十年中, SiC、金刚石薄膜、GaN 基和 ZnO 基材料已受到了研究人员的广泛重视。

目前已经有许多关于 MgZnO 合金薄膜的生长[2-5]以及紫外探测器制备[6-11]的研究, 取得了很大的进展。我组使用 MBE 方法, 利用精确的束流控制装置[12]和特殊的生长工艺制备出了高 Mg 组分的  $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$  合金薄膜, 并初步研究了使用不同 Mg 组分 MgZnO 合金薄膜制备的紫外探测器的性能。此项工作还将进一步深入地开展, 以达到制备高光响应度日盲紫外探测器的目标。

### 6.2 不同 Mg 组分 MgZnO 基紫外探测器

我们使用分子束外延设备, 按照第三章所介绍的方法, 在蓝宝石衬底上成功生长出了不同 Mg 组分的 MgZnO 合金薄膜, 并利用微加工技术制备出光电导型紫外探测器, 来研究其探测性能。电极结构为通用的叉指型电极, 叉指长 150 $\mu$ m, 宽 10 $\mu$ m, 间距 10 $\mu$ m。图 6.1 给出了 ZnO、 $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O$ 、 $Mg_{0.52}Zn_{0.48}O$  基紫外

探测器的光响应谱, 可以看到其截止波长分别为 378nm、322nm、290nm, 吸收边有了明显的向短波长的变化。Mg 组分越高, 合金薄膜的带隙越宽, 所制备的器件截止波长越短, 而且图 (c) 中的器件已经具有了日盲探测的能力。因此,

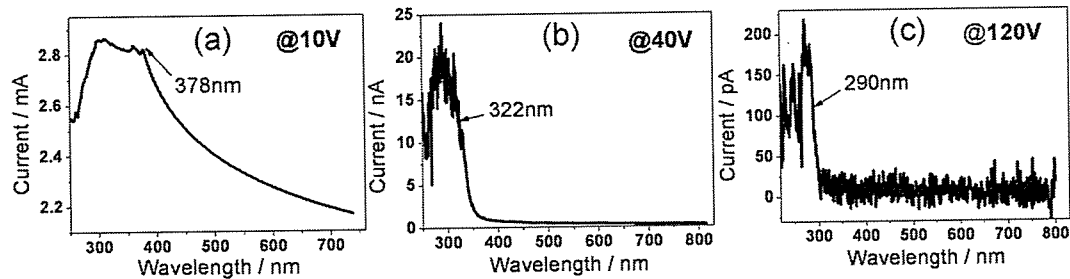


图 6.1 (a) ZnO (b)  $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O$  (c)  $Mg_{0.52}Zn_{0.48}O$  基紫外探测器光响应谱

通过在 ZnO 薄膜中掺 Mg 形成 MgZnO 合金薄膜, 获得了薄膜带隙大范围调控技术, 实现了器件向中紫外探测的扩展。另外, 对于  $Mg_{0.52}Zn_{0.48}O$  的样品, 我们测试了其在黑暗和波长为 254nm 的紫外光照射下的 I-V 扫描曲线, 如图 6.2 所示。所用设备为半导体参数分析仪。由于样品的高阻特性, 使得在测试暗电流时出现

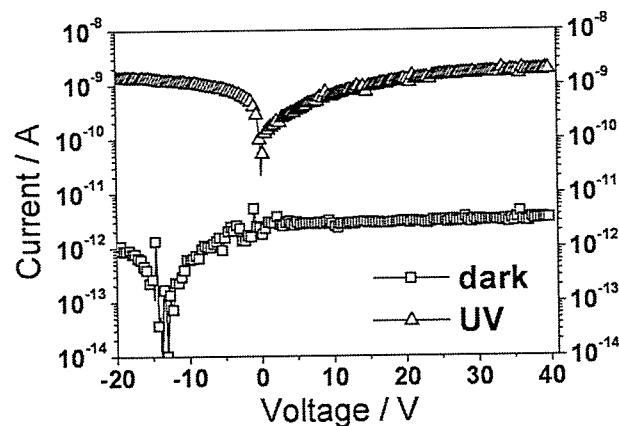


图 6.2  $Mg_{0.52}Zn_{0.48}O$  基紫外探测器黑暗、254nm 紫外光照射下的 I-V 曲线

了电荷积累, 导致了电压零点的漂移。可以看到, 在 40V 的偏压下, 器件的暗电流仅为 3pA, 光暗比达到了 550 左右。

另外, 我们发现对于不同 Mg 组分的 MgZnO 薄膜, 通常情况下高 Mg 组分的薄膜电阻要高。从图 6.1 中经过对比也会发现 ZnO 基器件在较小偏压下 (10V) 的电流为毫安量级, 而  $Mg_{0.52}Zn_{0.48}O$  基器件在较大偏压 (120V) 下的暗电流也已经超出了测试系统的极限, 从图 6.2 中看出其在 40V 下的暗电流仅为 3pA。我

们认为这个现象与薄膜的带隙和杂质对电子的散射有关。带隙越宽，载流子浓度越低，导致电阻增大。同时，掺杂量越大，Mg 原子及其在 ZnO 中的分布涨落会形成电子的散射中心，造成迁移率降低，电阻增大。与薄膜高阻特性同时存在的另一个现象是高 Mg 组分 MgZnO 薄膜的非平衡载流子的寿命很短。从图 6.1 (a) ZnO 基器件的光响应谱中可以看到，在 378nm 后有一条很长的拖尾，扫描速度为 60nm/min，因此在无光响应后的 6 分钟内，电流都不能完全降为光照前的量级，此现象称为持续光电导 (Persistent Photoconductivity, PPC) 效应。为了进一步确定此拖尾并非是对光的响应而产生，我们进行了慢速扫描作为对比，图 6.3 给出了不同扫描速度下的 ZnO 基器件的光响应谱。在 10nm/min 的扫描速度下，拖尾现象明显减弱，验证了此现象确实为 PPC 效应。同时图 6.1 (b) 和 (c) 中

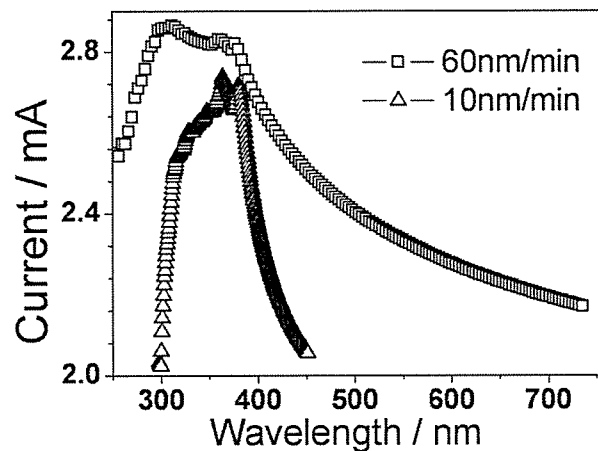


图 6.3 ZnO 基紫外探测器扫描速度为 60nm/min 与 10nm/min 的光响应谱

MgZnO 样品的光响应谱基本没有拖尾现象，说明了 Mg 掺杂有利于抑制此效应的产生。

为了更直接地比较不同 Mg 组分 MgZnO 基器件的光响应速度，我们对其进行了测试，但由于测试条件的限制，只给出了很简单的半定量的对比。实验方法按照如下过程进行：(1) 在黑暗条件下给样品加持持续固定偏压，同时连续采集电流值；(2) 在某一时刻，打开单色 254nm 紫外光源照射到样品上；(3) 在某一时刻关闭紫外光源，并继续采集电流值。图 6.4 给出了 ZnO、Mg<sub>0.27</sub>Zn<sub>0.73</sub>O、Mg<sub>0.55</sub>Zn<sub>0.45</sub>O 三个器件的光响应电流在关闭紫外光源后随时间变化曲线。图 (b) (d) (f) 给出了 (a) (c) (e) 的局部放大图，为了更直接地看出电流变化的情况，标出了一些时间点的位置。其中 40s, 62.65s, 40.60s 这三个时刻所对应的

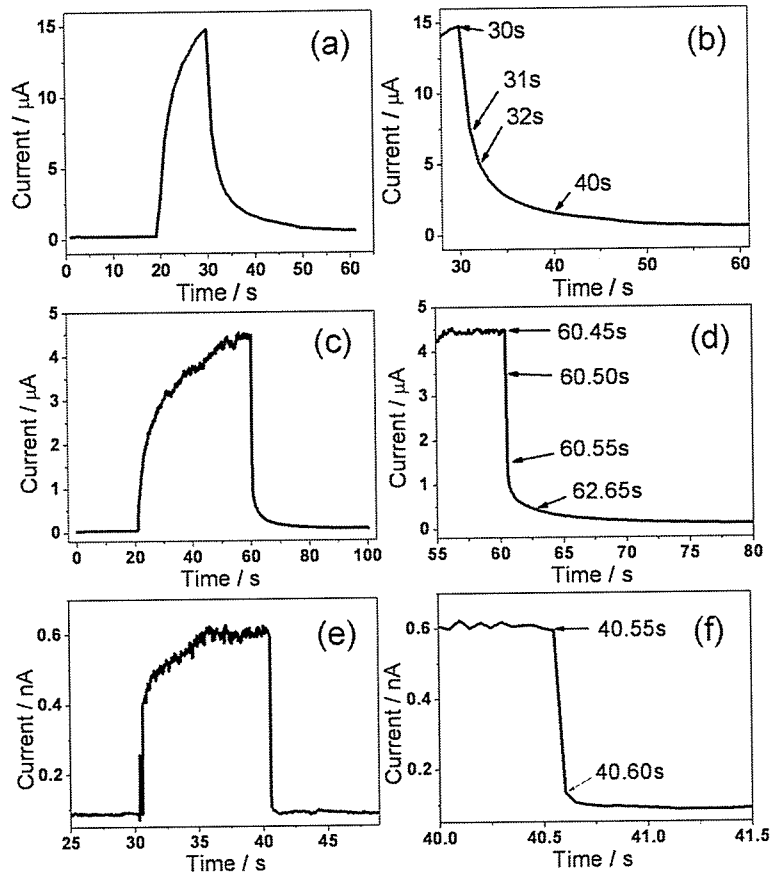


图 6.4 (a) ZnO (c)  $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O$  (e)  $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$  基紫外探测器光响应电流随时间变化曲线。(b) (d) (f) 分别为 (a) (c) (e) 的局部放大图。所用紫外光波长为 254nm。

电流值分别为 ZnO、 $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O$ 、 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$  三个样品光电流值衰减到峰值 10% 时的电流值，衰减时间（下降时间）分别为 10s, 2.2s, 0.05s。由于测试采集电流值步长为 50ms，所以对于 ZnO 和  $Mg_{0.27}Zn_{0.73}O$  两个样品的衰减时间的估计相对准确，而对于  $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$  的样品，应认为衰减时间的上限为 50ms。

可见，衰减时间随 Mg 组分的增大下降很明显，从响应时间的方面，MgZnO 合金薄膜更有利于紫外探测器实际应用的需要，但是同时高 Mg 组分 MgZnO 基器件也伴随着光响应电流小，光响应度低等缺点。对于高阻的 MgZnO 薄膜，器件背景暗电流很低，即使使用上述的微型叉指电极，电极间距仅有  $10\mu m$ ，在光强并不很大的紫外光照射下，仍然很难检测到光电流。我们认为这主要是因为 MgZnO 薄膜中，载流子的迁移长度极低，器件表面受到光照后产生的光生载流子在到达电极之前就已经复合消失掉了，根据第一章对于光电导型探测器的介绍，在这种情况下，载流子寿命远小于电子在电极间的渡越时间时，其电流增益



远小于 1，因此探测效率非常低，即使产生了光响应也基本不能检测到光电流。基于此分析，我们提出了新的器件结构来提高光响应度。如图 6.5 所示，(a) 为

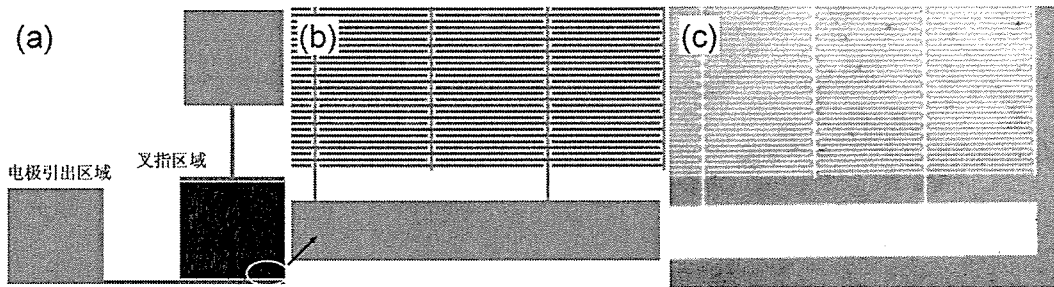


图 6.5 (a) 紫外探测器电极结构设计图；(b) 叉指部分局部放大图；(c) 使用纳加工工艺和电极沉积工艺制备的紫外探测器电极实物显微照片，叉指宽度和间距为 500nm。

紫外探测器电极结构设计图，其中右下方为叉指区域，左方和上方为电极引出区域，总的叉指区域为  $250 \times 250 \mu\text{m}$ ，叉指宽度和间距分别为 500nm；(b) 为叉指区域的局部放大图。由于电极尺度很小，我们采用纳加工的电子束曝光技术，在样品表面制作光刻胶掩模图形，用热蒸发法沉积电极；(c) 为制备出电极的实物光学显微照片。这个结构的优点在于，大大降低了叉指间距，这样可以充分利用器件的受光表面，尽可能多的收集光生载流子，提高光响应度；同时采用多叉指电极并联，能够降低器件的电阻，使得器件的光响应不需要高精度的仪器就能被探测出来。此项实验的测试工作正在进行中，将是本组今后的一个重要方向。

### 6.3 小结

本章主要对不同 Mg 组分 MgZnO 合金薄膜基紫外探测器进行了研究，获得了不同 Mg 组分对应不同截止波长的光响应谱，发现了 Mg 的掺杂有利于抑制 ZnO 的持续光电导效应，而且高 Mg 组分 MgZnO 基器件具有更短的光响应时间，适合制备高响应速度器件。

## 参考文献

1. 李炳军, 江文杰, 梁永辉, 航天电子对抗 **22** (2006), p. 7-10.
2. M. Fujita, et al., Journal of Crystal Growth **278** (1-4) (2005), p. 293-298.
3. M. Fujita, et al. *Molecular beam epitaxial growth of ZnMgO/ZnO/ZnMgO single quantum well structure on Si(111) substrate*. 2006: AVS.
4. T. Maemoto, et al., Thin Solid Films **486** (1-2) (2005), p. 174-177.
5. S. Sadofev, et al., Applied Physics Letters **87** (9) (2005), p. 091903-3.
6. K.W. Liu, et al., Applied Physics Letters **91** (20) (2007), p. 201106-3.
7. W. Yang, et al., Applied Physics Letters **82** (20) (2003), p. 3424-3426.
8. W. Yang, et al., Applied Physics Letters **78** (18) (2001), p. 2787-2789.
9. T. Tankagi, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003), p. L401-L403.
10. H. Endo, et al., Applied Physics Express **1** (2008), p. 051201.
11. K.W. Liu, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **40** (2007), p. 2765.
12. 张天冲等, 发明专利, 活性气体环境中实时监测金属源束流变化的装置和方法, 中国科学院物理研究所, 申请号: 200810104269.9 (2008).

## 第七章 结 论

本文利用 rf-MBE 法研究了 ZnO、MgZnO 单晶薄膜的生长机理；并利用微纳加工技术研制了 Ag/ZnO Schottky 型、p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结可见盲、MgZnO 基紫外探测器，并系统研究了探测器的结构、原理及性能。全文主要分为以下四个部分：

- (1) ZnO 基薄膜的分子束外延生长
- (2) Ag/ZnO Schottky 型紫外探测器研究
- (3) 硅基 ZnO 可见盲紫外探测器的设计、制备及其相关研究
- (4) MgZnO 基紫外探测器研究

在第一部分工作中，介绍了本组所使用的在蓝宝石和 Si (111) 衬底上生长 ZnO 单晶薄膜的工艺；研究了在 ZnO 非极性面 (11 $\bar{2}$ 0) 的同质外延生长，通过高温生长法抑制了薄膜表面沿 c 方向各向异性生长形貌，获得了粗糙度仅为 0.5nm 的薄膜，适合进一步的量子阱结构器件的研制；发明了一种活性气体环境中实时监测金属源束流变化的装置和方法，并将此装置和方法用于生长高 Mg 组分 MgZnO 合金薄膜，且获得了 Mg<sub>0.55</sub>Zn<sub>0.45</sub>O 的合金薄膜，禁带宽度达到 4.55eV。

在第二部分工作中，研究了 Ag 在块体和薄膜 ZnO (0001) 表面不同温度下的沉积行为。Ag 为岛状生长模式，室温下很难获得小厚度的连续薄膜，而低温有利于抑制岛边缘 Ag 原子的上爬 (upstep) 运动从而加速岛的侧向生长，使岛在更小的厚度下连接成膜，这有利于获得透过率更高的 Schottky 接触金属电极；研究了 SiO<sub>2</sub> 保护层对 MSM 型紫外探测器光响应性能稳定性的作用，保护层使极性 ZnO 表面与大气隔绝，有利于防止由于 ZnO 表面吸附杂质造成的性能变差；最后研究了大气下退火对 Ag/ZnO Schottky 探测器性能的影响，发现退火导致 Ag 与 ZnO 在界面处互扩散，使得 Schottky 势垒高度降低，不利于器件光响应度的提高。

在第三部分工作中，使用 MBE 方法和微加工技术，在 Si (111) 衬底上设计并成功制备出 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结可见盲紫外探测器。异质结器件在±2V