

新型氧化锌基 光电材料

蒋大勇 邓蕊 秦杰明 著



新型氧化锌基光电材料

蒋大勇 秦杰明 邓蕊 著



机械工业出版社

本书介绍了新型氧化锌基光电材料的制造工艺和应用状况。本书主要对 MSM 结构 ZnO 肖特基型紫外光电探测器、可见盲与太阳盲 MgZnO 紫外光电探测器、n-ZnO/p-NiO 异质结、高温高压下 MgZnO 的制备、高温高压下 ZnO 低阻透明陶瓷的制备、高温高压下 p 型 ZnO 陶瓷的制备、Sn 掺杂 ZnO 纳米线和 Sn、Mn 共掺杂等进行了深入的分析和探讨。

本书可供从事新型 ZnO 基光电材料研究、开发、生产的科技工作者以及相关专业的本科生、研究生阅读参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

新型氧化锌基光电材料/蒋大勇, 秦杰明, 邓蕊著. —北京: 机械工业出版社, 2013. 11

ISBN 978-7-111-44694-1

I. ①新… II. ①蒋… ②秦… ③邓… III. ①氧化锌—光电材料
IV. ①TN204

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 264368 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 牛新国 责任编辑: 任 鑫

版式设计: 霍永明 责任校对: 张 征

封面设计: 路恩中 责任印制:

印刷厂印刷

2014 年 1 月第 1 版·第 1 次印刷

184mm×260mm·7 印张·152 千字

0001— 册

标准书号: ISBN 978-7-111-44694-1

定价: 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心: (010) 88361066

教材网: <http://www.cmpedu.com>

销 售 一 部: (010) 68326294

机工官网: <http://www.cmpbook.com>

销 售 二 部: (010) 88379649

机工官博: <http://weibo.com/cmp1952>

读者购书热线: (010) 88379203

封面无防伪标均为盗版

序 言

氧化锌基半导体材料由于在紫外光电探测器、紫外发光二极管及激光器、薄膜晶体管等方面的重要应用，近年来成为半导体光电研究领域重要的国际前沿课题。研究内容涉及当今该学科和技术领域最前沿或关键的部分，对光电子学、半导体物理、材料科学、信息科学以及微加工技术等学科的发展都具有带动作用。目前，世界各主要发达国家均投入大量的人力与资金进行氧化锌基材料的研究，我国也在自然科学基金、国家“973”和“863”计划中将其列为重要的研究课题。但目前，国内尚未见到从粉体材料、薄膜材料、纳米材料三个方面专门对新型氧化锌基光电材料及其研究进展进行系统论述的专著。从新材料及其应用研究需要来看，急需一部有关新型氧化锌基光电材料及其应用研究进展的著作。

在我国功能材料的发展历程中，新技术的应用起到了举足轻重的作用。随着我国改革开放事业的飞速发展，在各种领域都更加注重技术创新和知识的积累。为了使从事氧化锌基光电材料研制开发的科学技术人员对氧化锌基材料有一个全面的了解，依托蒋大勇博士、邓蕊博士和秦杰明博士多年科研成果撰写了《新型氧化锌基光电材料》一书。本书的出版，为人们了解氧化锌基光电材料的最新研究进展提供了很好的帮助。作为介绍新型氧化锌基光电材料的专著，本书从三维、二维和一维三个维度对新型氧化锌基光电材料进行了系统的阐述，而且本书的研究取得了令人满意的效果。希望本书的研究不仅仅局限于试验，而是能在不久的将来应用到工业实践上。

本书内容丰富，材料翔实，层次分明，具有很强的实践性。我相信，该书的出版对于从事氧化锌基材料的科研、生产及应用研究的广大科学技术人员会有所帮助，对于我国氧化锌基材料科学技术的发展必将起到一定的推动作用。

长春理工大学 材料科学与工程学院院长



前言

材料是人类赖以生存和发展的物质基础，是所有科学技术发展和进步的核心和先导，是反映一个国家科技发展水平的重要标志。与传统的功能材料相比，新型光电功能材料被广泛应用于国民经济的各个领域，是高新技术产业发展的基础材料之一。世界工业发达国家都投入了大量的人力和物力进行新型光电功能材料的研究。氧化锌基光电功能材料在最近十多年成为了人们研究的热点，在国家安全、照明与显示技术、信息技术与产业等方面具有广阔的应用前景。

氧化锌基光电材料是光电材料的一个重要组成部分，具有优良的光电性能，并有与其相互匹配的衬底。此外，还具有无毒、抗辐射性强等优良性能。总之，具有优良性能及广泛用途的氧化锌基材料将成为 21 世纪在光电应用方面的主流材料，其技术和市场前景极为广阔。从我国功能材料的发展历程来看，氧化锌基材料的每一步发展都是与创新分不开的，可以说知识的积累与创新在氧化锌基光电材料的发展过程中起到了举足轻重的作用。新型氧化锌基光电材料的发展必然能提升我国在半导体光电领域的国际地位，推动我国半导体光电技术和产业的发展，满足我国新一代国防建设、半导体照明和信息处理对宽禁带半导体光电材料和器件的需求。

本书是在蒋大勇博士、邓蕊博士和秦杰明博士多年科研工作的基础上加以改进完善而成的。本书的主要内容共分三篇，内容分别从三维、二维和一维三个方面分别阐述了新型氧化锌基光电材料的最新进展。本书重点对氧化锌基光电薄膜材料、氧化锌基光电陶瓷材料和氧化锌基光电纳米材料的形成机理与器件的应用进行了深入的探讨和分析。另外，本书收录了大量发表于国外期刊的英文文章作为参考文献，希望能对有兴趣进行科研工作的读者提供一定的帮助。

在本书的写作、出版过程中，作者得到了长春光机所张吉英研究员的悉心指导和热情帮助。在本书的完善过程中，参考了国内外许多学者的著述和成果。本书还得到了长春理工大学材料科学与工程学院的赵建勋、梁庆成、高尚、侯建华、万玉春、刘万强、郑涛、宋静、吴玉辉、邓乐、沈羽、安春爱、李建立、田春光、赵亚军、刘如胜、孙龙等老师和同学的全力协助，在此一并表示衷心的感谢。

本书是对氧化锌基光电功能材料所做的新的探索，旨在抛砖引玉，促进我国氧化锌基光电材料更加快速、深入的发展。

由于作者学术水平所限和成书仓促，加之氧化锌基材料本身还处于不断发展、完善的阶段，书中的错误和不妥之处在所难免，恳请广大读者批评、指正。

作 者

2013 年 8 月 20 日

于长春理工大学



序言
前言

第一篇 ZnO 基光电薄膜材料

第 1 章	MSM 结构 ZnO 肖特基型紫外光电探测器	2
1.1	MSM 电极工作原理与制备	2
1.1.1	MSM 电极工作原理	2
1.1.2	MSM 电极制备	5
1.2	ZnO 紫外光电探测器的研究进展	7
1.3	ZnO 薄膜的制备及表征	8
1.4	ZnO 肖特基型紫外光电探测器的制备与表征	10
1.5	电场对 ZnO 肖特基型紫外光电探测器性能的影响	13
	参考文献	16
第 2 章	可见盲与太阳盲 MgZnO 紫外光电探测器	19
2.1	MgZnO 紫外光电探测器的研究进展	19
2.2	可见盲 MgZnO 紫外光电探测器的制备与表征	24
2.2.1	可见盲波段 MgZnO 薄膜的制备与结构表征	24
2.2.2	肖特基型 $\text{Mg}_{0.40}\text{Zn}_{0.60}\text{O}$ 可见盲紫外光电探测器特性研究	25
2.2.3	光导型 $\text{Mg}_{0.40}\text{Zn}_{0.60}\text{O}$ 可见盲紫外光电探测器的特性研究	28
2.3	太阳盲 MgZnO 紫外光电探测器的制备与表征	31
2.3.1	太阳盲波段 MgZnO 薄膜的制备与结构表征	31
2.3.2	太阳盲 MgZnO 紫外光电探测器特性研究	33
2.4	MgZnO 紫外光电探测器的变温响应度研究	35
2.4.1	MgZnO 紫外光电探测器的变温响应特性研究	35
2.4.2	MgZnO 紫外光电探测器的响应度特性研究	38
	参考文献	40
第 3 章	n-ZnO/p-NiO 异质结	44
3.1	ZnO LED 的研究进展	44
3.2	n-ZnO/p-NiO 异质结能带偏移	46
3.2.1	样品的制备	46

3.2.2 n-ZnO/p-NiO 异质结价带偏移的测定方法和计算	46
3.3 n-ZnO/p-NiO 异质结电致发光性能	50
参考文献	52

第二篇 ZnO 基光电陶瓷材料

第 4 章 高压条件下 MgZnO 的制备及表征	56
4.1 MgZnO 陶瓷的研究现状	56
4.2 MgO 和 ZnO 在高温高压下的行为	58
4.3 高压下 MgZnO 的制备及表征	60
4.3.1 干法混合原料制备 MgZnO	60
4.3.2 湿法混合原料制备 MgZnO	61
4.4 机理及存在的问题和拟解决的方法	64
参考文献	66
第 5 章 ZnO 透明陶瓷的制备及光电性能	67
5.1 氧化物透明陶瓷的研究现状	67
5.1.1 透明陶瓷在国外的发展现状	67
5.1.2 透明陶瓷在国内的发展现状	69
5.1.3 透明陶瓷的影响因素	69
5.2 ZnO 透明陶瓷研究的目的和意义	70
5.3 ZnO 粉体的制备工艺	71
5.4 ZnO 透明陶瓷的制备及表征	71
5.5 ZnO 陶瓷透明机理分析	74
5.6 ZnO 透明陶瓷的光电性能	74
参考文献	76
第 6 章 高压下 ZnO 的 p 型掺杂和表征	77
6.1 p 型 ZnO 的研究现状	77
6.2 实验方法	78
6.3 Sb 掺杂的 ZnO 结构、掺杂状态和成分的表征	79
6.4 ZnO/Sb 晶体的电、光性能研究	84
参考文献	87

第三篇 ZnO 基光电纳米材料

第 7 章 Sn 掺杂 ZnO 纳米带	90
7.1 Sn 掺杂 ZnO 纳米结构材料的研究进展	90
7.2 Sn 掺杂 ZnO 纳米带的结构特性	91

7.2.1 Sn 掺杂 ZnO 纳米带的制备91

7.2.2 纳米带的形貌和结构91

7.2.3 室温下的光致发光谱95

7.3 ZnO 纳米带的结构和光学性质随 Sn 浓度的变化.....95

7.3.1 不同 Sn 掺杂浓度的 ZnO 纳米带的制备.....96

7.3.2 不同掺杂浓度的 ZnO 纳米带的晶体结构.....96

7.3.3 掺杂浓度对 ZnO 纳米带形貌和结构的影响.....97

7.4 掺杂对 ZnO 纳米带光学性质的影响.....99

7.4.1 对 Raman 光谱的影响.....99

7.4.2 对光致发光（PL）光谱的影响100

参考文献102

第一篇

ZnO 基光电薄膜材料

短波长半导体发光和探测对于提高光通信的带宽、光信息的记录密度和提取速度有重要的意义，一直是国内外人们关注的研究热点，是信息显示、国家安全等领域发展的基础。人们发现具有与 GaN 类似的晶体结构和物理性质的 ZnO 基半导体光电薄膜材料，在海底探测、紫外通信和光存储等方面的性能比 GaN 有极大的提高。此外，ZnO 基半导体薄膜材料具有很好的热稳定性和化学稳定性，较 GaN 基半导体材料的制备温度低很多，可以大大减少高温制备所产生的缺陷。另外，ZnO 薄膜材料资源丰富、价格便宜，对环境无毒无害，制备方法简单，具有潜在的巨大商用价值。尤其是 ZnO 基的薄膜材料制备技术相对比较多且较为成熟，为 ZnO 基光电薄膜材料的应用奠定了坚实的基础。ZnO 基光电薄膜材料的研究，能够满足我国新一代半导体照明和国防建设对宽禁带半导体光电材料和器件的需求。

第 1 章 MSM 结构 ZnO 肖特基型紫外光电探测器

1.1 MSM 电极工作原理与制备

1.1.1 MSM 电极工作原理

要制备紫外光电探测器，可采用多种结构。过去人们常采用 pn 结、pin 结、肖特基势垒等结构，随着信息处理技术的快速发展，要求光电探测器的响应时间更快、灵敏度更高、噪声更低。1971 年，S. M. Sze 等发表了题为《MSM 结构中的电流传输》文章，提出了一种新型的在一块半导体表面分别形成金属-半导体-金属（即 MSM）结构的器件。1985 年，德国半导体电子研究所率先发明了横向结构叉指电极的肖特基光敏二极管（MSM-PD），并改善了传统光敏二极管的性能。这种结构是用平面线型叉指电极和半导体材料形成“背靠背”的双肖特基势垒，器件的等效结构和电场分布如图 1-1 所示。当加上直流偏置电压时，一个势垒正向偏置，另一个势垒反向偏置，因此暗电流极小。在这种结构中，肖特基势垒对光生载流子的收集不仅具有传统结型器件中的纵向收集作用，还具有平行表面的横向收集作用，特别对于产生在器件表面层的光生载流子的收集，其效果更加明显。加之金属表面之间的有源区表面没有金属覆盖，从而消除了表面的金属膜的光吸收，因此也大大提高了探测器的响应度。此处，MSM 结构的紫外光电探测器不需要制备 p 型材料，平面结构、工艺相对简单并易于单片光电集成等方面的优势，现在已经得到了相对广泛的应用^[1]。

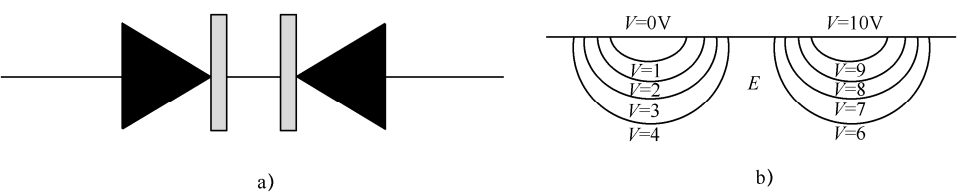


图 1-1 一维器件的等效结构和器件的电场分布

下面用一维模型定性说明其工作原理。图 1-2a 所示为未加电压时 MSM 一维器件的结构图，图 1-2b 所示为器件的能带图。

假定为一均匀掺杂的半导体，在两面各形成金属-半导体接触，电极间距为 L 。图 1-2 所示为外加偏压为零时的平衡能带图。其中， ϕ_{n1} 、 ϕ_{n2} 分别为左（电极 1）、右（电极 2）两

面金属和半导体接触所形成的肖特基势垒高度。而 V_{D1} 、 V_{D2} 分别为其内建电势。对于同种金属，存在 $\phi_{n1} = \phi_{n2}$ 、 $V_{D1} = V_{D2}$ 。 ϕ_n 表示空穴的势垒高度。当外加电压时（如右方为正，左方为负），在这一对背对背的二极管中，结 1 反向偏置，结 2 正向偏置，其耗尽层宽度分别 W_1 和 W_2 。随着外加电压的增大，反向偏置的耗尽层宽度 W_1 增大，而正向偏置的耗尽层宽度 W_2 减小。但是其总的耗尽宽度逐渐增加。这时的电场和能带图分别如图 1-3 a 和 b 所示。

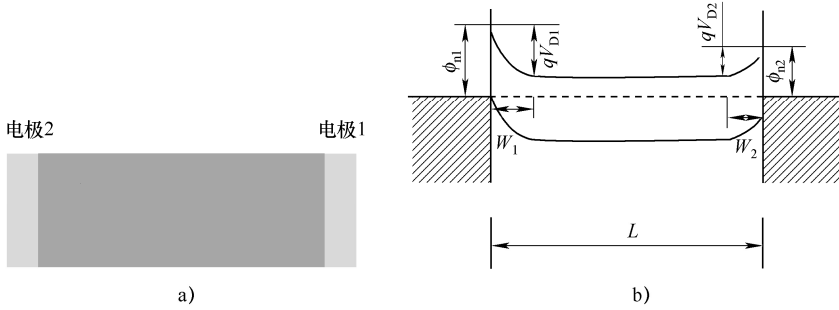


图 1-2 未加电压时 MSM 光电探测器的一维器件结构和能带图

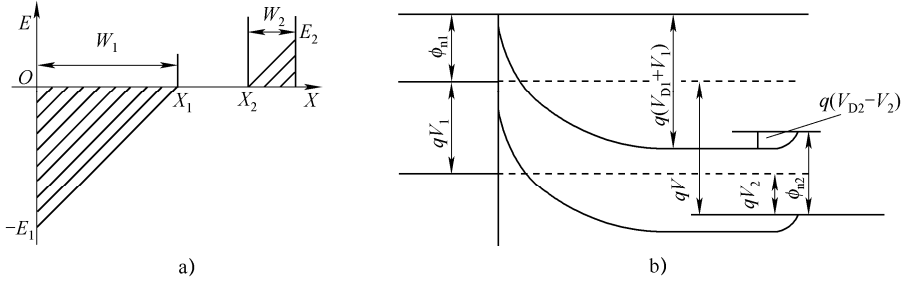


图 1-3 在未达到穿通电压前器件的电场和能带图

下面给出此时器件的电子电流与电压之间的关系式：

$$\left(\frac{q^3 N_D}{8\pi^2 \epsilon_s^3} \right)^{1/4} \left[(V_1 + V_2)^{1/4} - (V_D - V_2)^{1/4} \right] = \frac{1}{\beta} \ln \frac{e^{\beta V_2 - 1}}{1 - e^{-\beta V_1}} \quad (1-1)$$

式中， $V_1 + V_2 = V$ ； q 为电子电荷； $\beta = \frac{q}{kT}$ ； N_D 为器件有源层的掺杂浓度。这时外加电压大部分降落在反偏置结 1 的耗尽区内。随着电压的增加，当两耗尽层相接触时，即 $W_1 + W_2 = L$ 时，相应的这一电压称为穿通电压（ V_{RT} ）。可以得出此时的 W_1 、 W_2 和 V_{RT} 为

$$W_1 = \frac{2\epsilon_s}{qN_D} \left[(V_1 + V_D) \right]^{1/2} \quad (1-2)$$

$$W_2 = \frac{2\epsilon_s}{qN_D} \left[(V_D - V_2) \right]^{1/2} \quad (1-3)$$

$$V_{RT} = V_{FB} - \left[4V_{FB} (V_{D2} - V_2) \right]^{1/2} \quad (1-4)$$

式中, V_{FB} 为平带电压, 是当 $W_2 = 0$ 时的外加电压。这时电场和能带图分别如图 1-4 a 和 b 所示。

在 X_0 点电场为 0, 其左方电场为负方向, 右方电场为正方向, 这时仅有很小的电流。当电压继续增加时, 使正电极一边 $X=L$ 处的能带为平带, 电场为 0。整个器件内全部耗尽, 而且电场指向同一个方向, 即从右向左。这时相应的电压称为“平带电压 (V_{FB})”, 其电场分布及能带图如图 1-5 a 和 b 所示。

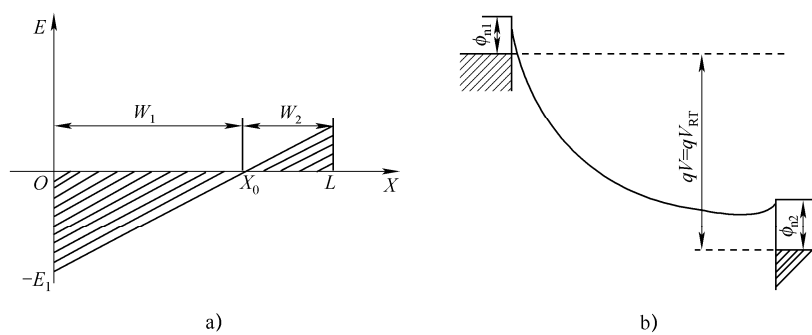


图 1-4 在“穿透电压 (V_{KT})”下的电场和能带图

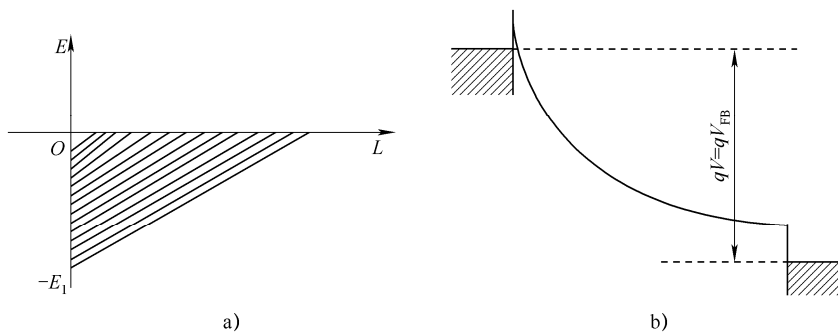


图 1-5 在“平带电压 (V_{FB})”下的电场和能带图

在平带电压下, $W_1 = 0$, $W_2 = L$, 从而有

$$V_{FB} = \frac{qN_D}{2\epsilon_s} L^2 \tag{1-5}$$

此时电子电流仍很小。但是由于空穴势垒下降, 从正向偏置处开始有空穴注入。当电压超过 V_{FB} 时, 能带进一步变陡, 内部电场增加, 直到反偏置电极 1 处电场最大点发生雪崩击穿, 使电流激增。此时结 1 处达到的最大电场即为击穿电场 E_B 。击穿电压为

$$V_B^2 = E_B L - V_{FB} \tag{1-6}$$

在实际应用中, 击穿电压的半经验公式由下式给出:

$$V_B = 60 \left[\frac{E_g}{1.3} \right]^{2/3} \left[\frac{N}{10^{16}} \right]^{-3/4} \tag{1-7}$$

图 1-6 a 和 b 绘出了这一情况下的电场分布和能带图。通常器件一般工作在不带电压 V_{FB} 和击穿电压 V_B 之间。

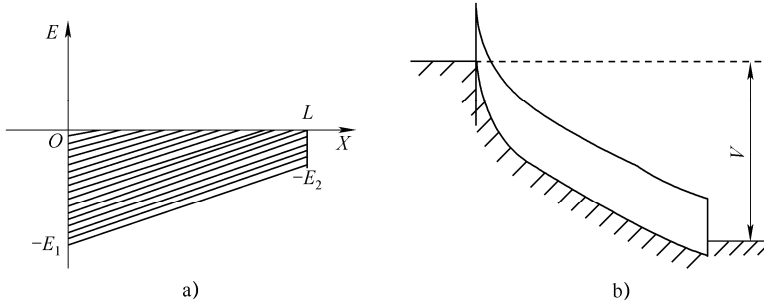


图 1-6 在击穿电压 (V_B) 条件下的电场和能带图

考虑到我们所做的器件均为同种金属的对称 MSM 结构, 所以将以上各式出现的 N_D 视为同一数值, 并计算出结果。

1.1.2 MSM 电极制备

MSM 电极一般采用的湿法刻蚀都需要如下工艺流程: 涂胶、前烘、曝光、显影、坚膜、腐蚀和去胶七个步骤。光刻过程中的每个步骤对光刻质量都有直接的影响, 所以必须选择合适的工艺条件, 严格做好光刻中的每一步, 保证刻蚀图形的正确、清晰, 没有钻蚀、毛刺、针孔和小岛等缺陷。

1. 涂胶

本书讨论所采用的光刻胶为负胶, 涂胶方法为旋转法或喷涂法。旋转法具体的操作为采用真空吸附法把样品固定在小转盘的轴心上, 然后用滴管将光刻胶涂在样品上 (要求胶液中无气泡), 再开始转动小转盘 (由电动机带动), 使大部分的胶液因旋转而甩出, 只有少部分留在样品上。这些胶在表面张力和旋转离心力相互作用下, 展开形成一均匀的薄膜。胶膜的厚度由转速和胶液的浓度来决定。

2. 前烘

前烘的目的是促使胶膜体内溶剂充分地挥发, 使胶膜干燥, 以增加胶膜与金属膜的粘附性和胶膜的耐磨性, 即在曝光对准时允许胶膜与掩模版有一定紧贴而不磨损胶膜, 不沾污掩模版。若烘焙时间不够, 在交界处, 胶中的溶剂未能完全挥发, 曝光时将阻碍抗蚀剂中分子的交联, 因而在显影时会有部分胶被溶除, 形成浮胶或图形变形等。如果烘焙时间过长, 则会由于增感剂挥发而造成曝光时间增长, 甚至显影不出图形。一般前烘方法有两种, 一种是在 80°C 恒温烘箱中烘焙 10 min; 另一种是红外灯烘焙, 时间为 3 min。

3. 曝光

曝光就是在涂好光刻胶的样品表面覆盖掩模版, 用紫外光进行选择性的照射, 使受光照部

分的光刻胶发生光化学反应，经显影，在胶膜上显现出与掩模版相应的图形。

具体的操作程序是：先预热紫外灯（约 10min），使光源稳定。把光刻掩模版安装在支架上，使有图形的玻璃面向下，再把涂有光刻胶的样品放在可微调的工作台上，胶面朝上，然后把光刻掩模版移到样品的上方，平行靠近而不接触。在显微镜下，仔细调节微动装置，使样品与掩模版紧紧相贴，然后用显微镜复查一下是否对准。定位好之后就可推至紫外灯光下进行曝光。曝光完毕，取出样品待显影。曝光时间的选择非常重要，在实验中我们一般选用 40 s 的曝光时间。

4. 显影

显影的目的是将未感光部分的光刻胶溶除，留下感光部分的胶膜，从而显现出我们所需要的图形。对于我们使用的光刻胶，采用溶解能力较强的丁酮作为显影液。它具有显影速度快、图形清晰和显影干净等优点。采用丙酮作为定影液。

5. 坚膜

由于在显影和定影时胶膜会发生软化、膨胀，所以显影后必须进行坚固胶膜的工作，简称坚膜。坚膜可以使胶膜与金属膜之间紧贴得更牢，同时也增强了胶膜本身的抗蚀能力。我们采用的是在烘箱坚膜，将显影和定影后的样品放在 175℃ 的烘箱中热烘 35 min 左右。

6. 腐蚀

腐蚀是用适当的腐蚀液将无光刻胶膜覆盖的金属膜腐蚀掉，而有光刻胶覆盖的区域保存下来。因此所选用的腐蚀液必须既能腐蚀掉裸露的金属膜，又不损伤样品表面的光刻胶层。只有这样，才能把所需要的图形在金属膜上完整、准确地刻蚀出来。

7. 去胶

当金属蒸发层上的图形腐蚀出来后，必须把覆盖在 ZnO 表面的保护胶膜去除。我们采用的是在加热的剥离液中煮 30 s 左右，然后用去离子水超声波清洗。

光刻工艺流程示意图如图 1-7 所示。

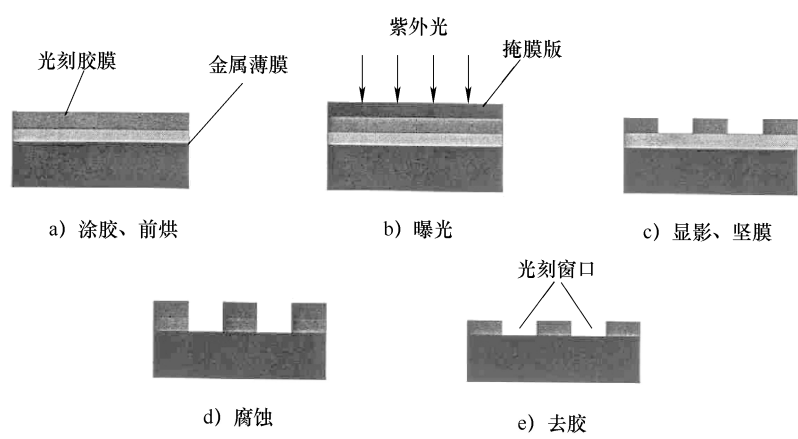


图 1-7 光刻工艺流程图

1.2 ZnO 紫外光电探测器的研究进展

一直以来，高灵敏紫外光探测多采用对紫外光敏感的光电倍增管和类似的真空器件，而紫外光增强型硅光敏二极管是 20 世纪末才发展起来的固体紫外光电探测器的代表。相对固体探测器而言，真空器件具有探测灵敏度高，可以实现单光子探测的优点，同时也存在体积大、结构复杂、工作电压高（约 1000 V）和功耗高（约 200 W）等缺点。与其相比，硅基紫外光电探测器具有结构简单、工艺成熟、体积小、功耗低（毫瓦级）的优点。然而，硅是一种间接带隙结构的窄带半导体，所以器件的量子效率低，而且需要另外加装昂贵的滤光器来消除对可见光和红外光的响应，很难获得锐利的截止波长，从而大大限制了硅基紫外光电探测器应用。随着宽带半导体材料的研究进展，人们开始考虑利用宽带隙半导体研制对可见光具有响应的固体紫外光电探测器件。其中具有潜力的宽带隙材料有 SiC、金刚石、GaN 基材料以及 ZnO 基材料等。表 1-1 列出了几种常用材料的基本物理特性。

表 1-1 几种常用材料的基本物理特性

	Si	Diamond	3C-SiC	GaN	ZnO
晶格常数/nm	0.54311	0.35668	0.436	a=0.3189 c=0.5185	a=0.3249 c=0.5206
能隙性质	间接带隙	间接带隙	间接带隙	直接带隙	直接带隙
300K 时的带隙/eV	1.12	5.5	2.2	3.4	3.37
最大工作温度/K	600	1400	1200	...	...
熔点/K	1690	3773	>2100	2220	2348
物理稳定性	好	很好	极好	好	好
静态介电常数	11.9	5.5	9.7	a: 10.4 c: 9.5	a: 7.8 c: 8.75
静态电子漂移速度/(10 ⁷ m/s)	1	2	2	2	3 (250K)
热导系数/(W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.5	20	5	1.3-2.1	0.6

在以上列举的材料中，SiC 的制备工艺已经比较成熟，但是间接带隙结构导致 SiC 器件的量子效率通常都比较低（低于 30%），很大程度上限制了 SiC 的应用。而金刚石薄膜虽然具有宽带隙（5.5 eV）、耐高温、抗辐射、导热快等诸多优点，但是其制备难度和成本较高，加工难度大，这些问题都影响到金刚石薄膜的实际应用。近二十年来，以 GaN 和 ZnO 为代表的 III-VI 族与 II-VI 族半导体薄膜材料的研究取得了极大的进步，并且得到人们越来越多的关注。随着材料制备技术的不断进步，采用分子束外延(MBE)和金属有机物气相外延(MOVPE)等方法已经可以制备出高质量的单晶 GaN 和 ZnO 及其合金薄膜材料，这为制备高性能的固体紫外光电探测器开辟了新的方向。最近的十余年里，人们利用 GaN 及其合金 AlGaN 在紫外光电探测器方面开展了广泛而深入的研究^[2-12]。但由于 GaN 基半导体没有匹配的生长衬底，

生长温度又很高,从而导致了薄膜的缺陷密度大。因此,高质量 GaN 基薄膜的实现一直是个难题。因而,ZnO 成为了人们又一个主攻的研究方向。

近年来,ZnO 紫外光电探测器得到了迅速的发展^[13-22],但仍处于研究阶段尚无商业上的应用。人们主要集中在对肖特基型 ZnO 紫外光电探测器的研究,这主要源于其暗电流低、响应速度快、响应度高等突出的特点。1986 年,Fabricius^[23]等人首次利用溅射的 ZnO 薄膜制作出上升时间和下降时间分别为 20 μs 和 30 μs 的紫外光电探测器,但器件的量子效率和光响应度较低,分别为 1%和 $3\times 10^{-3}\text{ A/W}$ 。2001 年,Liang^[24]等人采用 MOCVD 方法在蓝宝石上生长 ZnO 薄膜,制作出 ZnO 肖特基型 MSM 紫外光电探测器,在 5 V 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,暗电流约为 1 nA。探测器有一个较短的响应时间,上升时间为 12 ns,下降时间为 50 ns (峰值的 66%)。2005 年,高晖^[25]等人以硅为衬底,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制备得到 Ag/n-ZnO 肖特基势垒结紫外光电探测器。在 366 nm 波长处,光响应度达到最大值 0.161 A/W。

由于磁控溅射生长 ZnO 薄膜时生长参数不同会导致薄膜晶体质量有很大差别,另外欧姆接触材料、插指电极的设计等因素也会影响探测器特性,所以需要通过优化薄膜生长的工艺过程,进一步改进器件结构,从而有望利用磁控溅射法制备出性能更加优良的紫外光电探测器。因此,在本书中我们选用石英衬底,利用磁控溅射制备了 ZnO 肖特基型紫外光电探测器。

1.3 ZnO 薄膜的制备及表征

首先,我们采用磁控溅射方法在石英衬底上生长厚度为 300nm 的 ZnO 薄膜。生长薄膜的条件如下:使用高纯度的金属锌作为靶材,Ar 和 O₂ 作为溅射和反应气体,Ar 和 O₂ 的气体流速比为 3:1,射频功率为 150 W,衬底温度为 400℃,背底真空度为 $3\times 10^{-2}\text{ Pa}$,生长时真空室的气压为 1 Pa,生长时间为 30 min。为了提高 ZnO 薄膜的结晶质量,降低薄膜中的缺陷密度,将制备出的 ZnO 置于氧气的气氛下,650℃退火 30 min。图 1-8 给出了退火前后 ZnO 薄膜的 XRD 图谱。由图 1-8 可知,我们生长出的是具有(002)择优取向的六角纤锌矿结构的 ZnO。未经退火的样品(002)衍射峰的半宽度为 0.62°,经退火后半宽度减小到 0.38°。衍射峰位置也从 34.25°移动到 34.42°。这些结果表明,经过退火后,样品的晶粒尺寸变大,薄膜中的应力也得到了释放。但是从退火后样品的光致发光图 1-9 中可以看到,样品存在着一定的深能级缺陷发光,这在一定程度上会降低器件的光响应抑制比。

图 1-10 给出了在 650℃退火后样品的吸收光谱。从图中可以看到 ZnO 在 378 nm 处吸收比迅速增加,出现陡峭的吸收边。因为 ZnO 为直接带隙半导体,通过绘制出 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线,并将曲线的线形部分外推到 $ah\nu = 0$,可得到 ZnO 薄膜的带隙宽度为 3.27 eV。该带隙能量与图 1-9 的发光谱基本吻合。

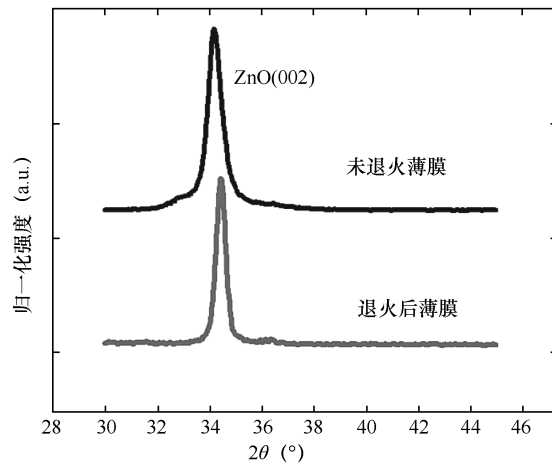


图 1-8 退火前后样品的 XRD 图谱

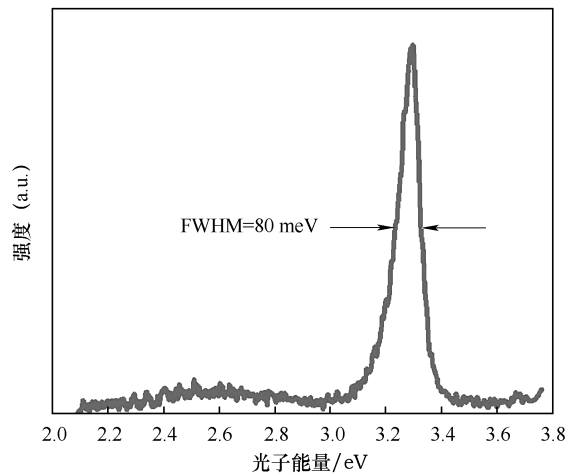


图 1-9 在 650°C 退火 ZnO 样品的室温光致发光谱

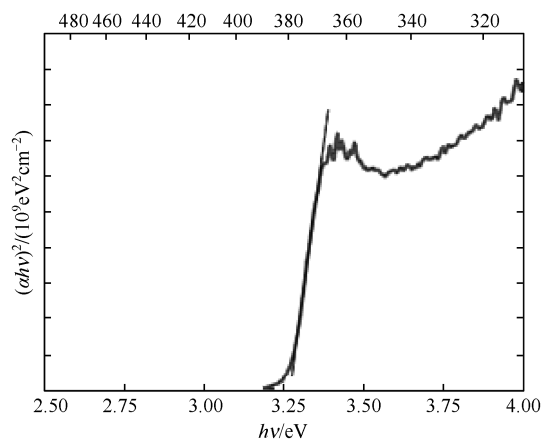


图 1-10 ZnO 样品的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线