

# 声表面波 ZnO 薄膜紫外探测器的响应机制研究

彭文博<sup>1</sup>, 贺永宁<sup>1</sup>, 赵小龙<sup>1</sup>, 刘 晗<sup>1</sup>, 康 雪<sup>1</sup>, 文常保<sup>2</sup>

(1. 西安交通大学 电子与信息工程学院, 陕西 西安 710049; 2. 长安大学 电子与控制工程学院, 陕西 西安 710064)

**摘要:**通过射频磁控溅射法在以  $128^\circ\text{Y-X LiNbO}_3$  为压电衬底的声表面波(SAW)小波器件上沉积了一层 ZnO 薄膜作为紫外光敏感膜,利用网络分析仪对所制备探测器的紫外光响应特性进行了测试。实验结果表明,在波长 365 nm、光强  $210 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  的紫外光照射下,探测器的频移量最大可达到 37 kHz,且具有良好的可重复性。探测器的紫外光响应过程和暗场恢复过程均包含了一个快过程和一个慢过程,前者决定于 ZnO 薄膜表面氧气分子的吸附与解吸附过程,而后者则决定于外界氧气分子与 ZnO 内部本征缺陷间的慢交换过程。最后,结合声电效应和半导体光电导效应分析给出了探测器紫外光响应过程和暗场恢复过程的理论公式。该文对基于 ZnO 薄膜的高灵敏度 SAW 紫外探测器响应机制的揭示,为其瞬态特性的改善和实用化提供了思路。

**关键词:**声表面波; ZnO 薄膜; 氧气吸附与解吸附; 本征缺陷

**中图分类号:** TM23; TN65; TP212 **文献标识码:** A

## Investigation of Response Mechanism for ZnO Thin Film Based Surface Acoustic Wave Ultraviolet Detector

PENG Wenbo<sup>1</sup>, HE Yongning<sup>1</sup>, ZHAO Xiaolong<sup>1</sup>, LIU Han<sup>1</sup>, KANG Xue<sup>1</sup>, WEN Changbao<sup>2</sup>

(1. School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Electronics and Control Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

**Abstract:** A ZnO thin film as ultraviolet (UV) illumination sensing layer was deposited through radio frequency magnetron sputtering on the surface acoustic wave (SAW) wavelet device, which was fabricated on the  $128^\circ\text{Y-X LiNbO}_3$  piezoelectric substrate. The characteristics of UV illumination response of the detector were tested and measured using a network analyzer. The experimental results showed that a maximum frequency shift of 37 kHz could be obtained with a 365 nm  $210 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  UV illumination and the detector had a good repeatability. Further, the UV response process and the recovery process both contained a fast period and a slow period. The fast period depended on the adsorption and desorption of oxygen molecules at the surface of ZnO thin film, and the slow period depended on the slow exchange process between the outside oxygen molecules and the native defects inside ZnO crystal. At last, the theoretical formulas for the UV response process and the recovery process were derived by combining the acoustoelectric effect and the photoconductivity effect. The investigation of response mechanism of the ZnO thin film based SAW UV detector with high sensitivity provided suggestions for the improvement of transient characteristics and the practicality of the detector.

**Key words:** surface acoustic wave; ZnO thin film; oxygen adsorption and desorption; native defect

### 0 引言

氧化锌(ZnO)作为一种新型的 II-VI 族直接宽带隙半导体材料,由于其具有优异的光学和电学特性而广泛被人们所关注。室温下, ZnO 的禁带宽度为 3.4 eV,而激子束缚能高达 60 meV,是目前常用的半导体材料,因此 ZnO 薄膜成为一种有应用前景

的紫外光敏感材料。声表面波(SAW)器件由于其尺寸小,损耗低和性能高等特点,已被广泛应用于无线电和通信领域。因为 SAW 仅在压电衬底表面一个波长的范围内传播,能量密度很大,所以对衬底表面的任何微小扰动都很敏感,易实现高灵敏度的传感器。在本课题组以往的研究中,利用了 Morlet 小

收稿日期:2013-03-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 60876038)

作者简介:彭文博(1988-),男,陕西西安人,博士生,主要从事声表面波小波器件应用于低维 ZnO 半导体纳米结构紫外探测的器件研究工作。E-mail:snakeworm@126.com。通信作者:贺永宁,女,陕西富平人,副教授,主要从事低维 ZnO 半导体纳米结构和器件的研究。E-mail:yongning@mail.xjtu.edu.cn。

波函数对 SAW 器件的叉指换能器(IDT)进行加权设计并引入了多条耦合器(MSC)结构,得到了具有小通带波纹和良好带外抑制的 SAW 小波器件<sup>[1-2]</sup>,且成功将其应用于气体检测<sup>[3-4]</sup>。本文通过射频磁控溅射法在 SAW 小波器件上成功制备了一层 ZnO 薄膜作为紫外光敏感膜,然后利用网络分析仪对探测器的紫外光响应特性进行了测试,最后对实验结果进行了讨论,分析了探测器的紫外光响应机制且给出了探测器紫外光响应的理论公式。

### 1 实验

#### 1.1 SAW 小波器件

SAW 器件可用的压电晶体衬底种类很多,常用的有铌酸锂(LiNbO<sub>3</sub>)及石英等。由于 LiNbO<sub>3</sub> 具有较高的机电耦合系数和 SAW 传播速度,因此本文选用 128°Y-X LiNbO<sub>3</sub>(机电耦合系数为 5.5%, SAW 速度为 3 979 m/s)作为压电晶体衬底,以减小器件的插入损耗和尺寸。

图 1 为 SAW 小波器件的版图和实物图。图 1(a)利用了 Morlet 小波函数对输入、输出 IDT 进行加权设计,且引入了 MSC 结构<sup>[2]</sup>,使 SAW 小波器件的频谱特性拥有更小的通带波纹和更好的带外抑制,且其中心频率设计为 50.882 MHz。图 1(b)中,I 为输入 IDT,M 为 MSC 结构,O 为输出 IDT,M 和 O 之间的区域 R 是敏感膜区域,S 是 128°Y-X LiNbO<sub>3</sub> 压电晶体衬底,A 是一种吸收声波的材料。使用网络分析仪测量了 SAW 小波器件的 S<sub>21</sub> 曲线,结果如图 2 所示。由图可知,SAW 小波器件的实测中心频率为 50.880 615 MHz,与设计值很接近,且其频谱曲线在通带内很光滑,通带外损耗达到 -70 dB。

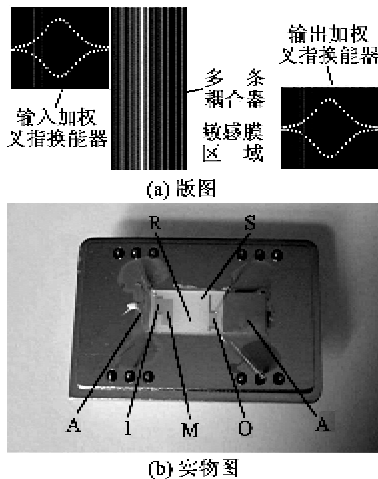


图 1 SAW 小波器件的版图和实物图

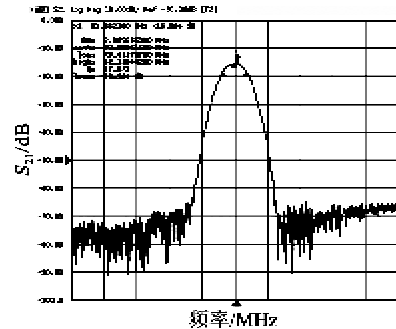


图 2 SAW 小波器件的 S<sub>21</sub> 曲线图

#### 1.2 ZnO 薄膜的制备

在 SAW 小波器件上通过射频磁控溅射法沉积一层 ZnO 薄膜作为紫外光敏感膜,即成功制备了基于 ZnO 薄膜的 SAW 紫外探测器。射频磁控溅射 ZnO 薄膜的参数为:本底真空小于 3×10<sup>-4</sup> Pa,氩气流量为标准状况下 10 mL/min,功率 120 W,在室温条件下溅射 2 h。

#### 1.3 ZnO 薄膜的表征及探测器的测试

使用日本日立 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)和 D/MAX-2400 型 X 线衍射仪(XRD)分别对 ZnO 薄膜的表面形貌和晶向进行了表征。

使用美国安捷伦 E5071C 型网络分析仪和上海嘉鹏 ZF-8 型紫外光源(光强 210 μW/cm<sup>2</sup>,波长 365 nm)对探测器的紫外光响应特性进行了测试。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 ZnO 薄膜的表征

ZnO 薄膜的 SEM 和 XRD 结果如图 3 所示。由图可知,射频磁控溅射法制备的 ZnO 薄膜具有良好的 c 轴取向,并没有其他晶向的衍射峰出现,且其晶粒晶界清晰,晶粒分布均匀,尺寸约为 100~200 nm,薄膜厚约为 1.5~1.6 μm。

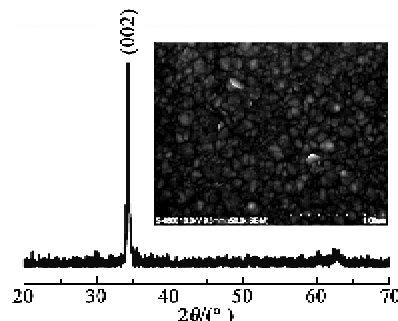


图 3 ZnO 薄膜的 SEM 结果(为插图)和 XRD 结果

#### 2.2 探测器的紫外光响应特性和机制分析

探测器的紫外光响应特性如图 4 所示。初始时探测器处于暗场环境下,当给图 1(a)的输入 IDT 两端施加某一特定频率的交流电压信号时,由于逆压

电效应在压电衬底表面会激发出 SAW 并向右边的输出 IDT 传播。当 SAW 传播到中间的敏感区域 R 时,由于压电效应,在这片区域会产生束缚电荷,并伴随着产生一个电势场。当紫外光源开启后,探测器处于紫外光照下,ZnO 薄膜吸收紫外光子能量并产生光生电子空穴对,这些光生载流子与敏感区域 R 里的束缚电荷相互作用,改变了电势场,进而导致传播的 SAW 特性发生改变,如波速减小、损耗增大等,这一改变在实际测试中即体现为探测器的中心频率下降,频移量上升。敏感膜中光生载流子与该区域内束缚电荷相互作用而改变 SAW 传播特性的现象通常叫声电效应<sup>[5]</sup>。当紫外光源关闭后,光生载流子的复合过程使声电效应减弱,所以可以看到探测器的中心频率上升、频移量下降。

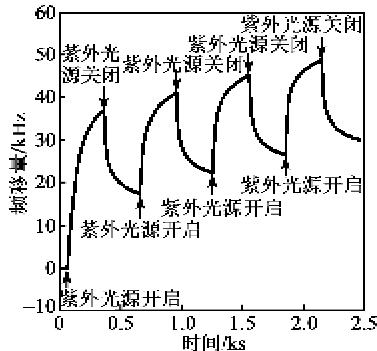


图4 探测器的紫外光响应测试结果

为了对探测器的紫外光响应特性作进一步研究,将测试过程中紫外光源开启和关闭的持续时间延长至 20 min,图 5 为测量单个紫外光源开启和关闭的单周期测试结果。由图可知,在紫外光源开启或关闭后,探测器频移量的上升和下降都包含了一个快过程和一个慢过程,而由于慢过程的存在,使探测器的响应速度和恢复速度都变慢。快过程决定于 ZnO 薄膜表面氧气分子的吸附与解吸附过程,而慢过程决定于外界氧气分子与 ZnO 薄膜内部本征缺陷(通常为氧空位)之间的相互作用过程,这种包含一快一慢、复杂的光生载流子复合机制的解释如图 6 所示。

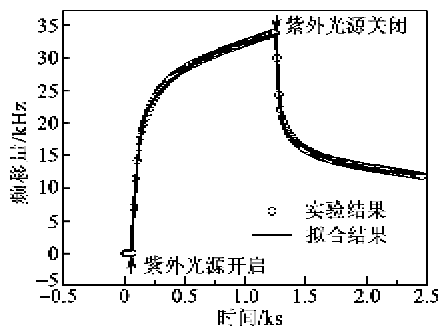


图5 探测器在单个周期光照下的紫外光响应测试结果

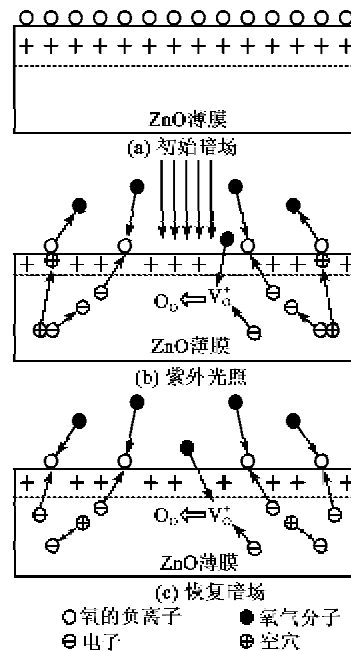
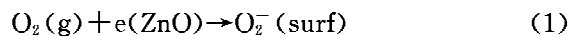


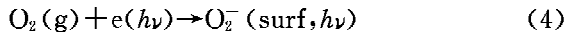
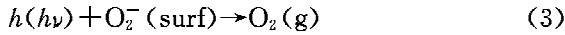
图6 ZnO 薄膜内光生载流子的复合机制示意图

由图 6(a)可知,当探测器在初始暗场条件下时,通常认为在 ZnO 薄膜表面都会存在吸附着的氧的负离子(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sup>[6-7]</sup>,这些氧的负离子都是由周围空气中的氧气分子在 ZnO 薄膜表面捕获 ZnO 薄膜内部的自由电子后所形成的,同时又在 ZnO 薄膜表面附近形成了一个电子的耗尽层,这个过程一般叫做氧的吸附,即



由图 6(b)可知,当紫外光源开启后,探测器处于紫外光照下,ZnO 薄膜吸收紫外光子能量并产生大量的光生电子空穴对,其中光生空穴在耗尽层内建电场的作用下会很快的运动到 ZnO 薄膜表面与吸附的氧的负离子复合,释放出氧气分子并使耗尽层的厚度减小,这个过程一般叫做氧的解吸附。剩余的光生电子则会与压电衬底表面的束缚电荷相互作用,引起传播的 SAW 特性的变化,而在这个过程中由于 ZnO 薄膜内电子浓度的大量增加,使原先解吸附的氧气分子能很容易的再次捕获光生电子重新形成氧的负离子<sup>[8]</sup>,这个较快的由氧气分子再吸附所导致的光生电子复合过程使光照初期频移量较快的上升。除了氧气分子的再吸附过程外,还可能会存在外界氧气分子与 ZnO 薄膜内部本征缺陷间的相互作用所导致的光生电子的复合过程<sup>[9]</sup>。ZnO 薄膜内部电离的氧空位(一般为一次电离的 V<sub>O</sub><sup>•</sup>)可以和光生电子进行复合,变成不带电荷的氧空位,这

时外界的氧气分子则可能会通过表面或界面进入 ZnO 薄膜内部并将其填充(称作氧交换过程)<sup>[9-10]</sup>。这个晶格缺陷导致的氧交换过程是一个慢热力学过程,它使得在过了光照初期后,频移量的上升变成了一个缓慢的过程。紫外光源开启后发生的这些过程分别为



式中  $h\nu$  为光子能量。

由图 6(c)可知,当紫外光源关闭后,ZnO 薄膜内不再产生光生电子空穴对,而大量剩余的光生电子则会分别通过较快的氧气分子再吸附过程或较慢的氧交换过程进行复合,所以频移量的下降同样包含了一个快过程和一个慢过程。

### 2.3 探测器紫外光响应理论公式

根据文献[5],声电效应为

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{k_s^2}{2} \frac{(\sigma d)^2}{(\sigma d)^2 + (v_0 C_s)^2} \quad (7)$$

式中: $\Delta v$  为 SAW 速度变化量; $v_0 = \lambda f_0$  为 SAW 在自由表面压电衬底上的速度; $\lambda$  为 SAW 的波长; $\Delta f$  为频移量; $k_s^2$  为压电衬底材料的机电耦合系数; $C_s = \epsilon_0(1 + \epsilon_r)$ , $\epsilon_0$  为真空介电常数, $\epsilon_r$  为压电衬底材料的相对介电常数; $\sigma$  和  $d$  分别为 ZnO 薄膜的电导率和厚度。

依据半导体光电导效应理论及前面分析得到的 ZnO 薄膜内光生电子的两种复合途径可得

$$\sigma_{UV} = \sigma_0 + \Delta\sigma_s - \Delta\sigma_{s1} e^{-t/\tau_1} - \Delta\sigma_{s2} e^{-t/\tau_2} \quad (8)$$

$$\sigma_{Dark} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{s1} e^{-t/\tau_1} + \Delta\sigma_{s2} e^{-t/\tau_2} \quad (9)$$

式中: $\sigma_{UV}$  为在紫外光照下 ZnO 薄膜的电导率; $\sigma_{Dark}$  为暗场条件下 ZnO 薄膜的电导率; $\sigma_0$  为初始电导率; $\Delta\sigma_s = \Delta\sigma_{s1} + \Delta\sigma_{s2}$  为稳态光电导; $\tau_1$  和  $\tau_2$  为经两种复合途径进行复合的光生电子的寿命。

将式(8)、(9)分别代入式(7),即可得到在光照和暗场条件下,探测器的紫外光响应理论公式为

$$|\Delta f|_{UV} = \left( \frac{f_0 k_s^2}{2} \right) \cdot \left\{ 1 + \left\{ (v_0 C_s) / [d(\sigma_0 + \Delta\sigma_s - \Delta\sigma_{s1} e^{-t/\tau_1} - \Delta\sigma_{s2} e^{-t/\tau_2})] \right\}^2 \right\}^{-1} \quad (10)$$

$$|\Delta f|_{Dark} = \left( \frac{f_0 k_s^2}{2} \right) \cdot \left\{ 1 + \left\{ (v_0 C_s) / [d(\sigma_0 + \Delta\sigma_{s1} e^{-t/\tau_1} + \Delta\sigma_{s2} e^{-t/\tau_2})] \right\}^2 \right\}^{-1} \quad (11)$$

用式(10)、(11)分别对图 5 中测得的探测器频移量的上升和下降过程进行拟合,结果如图 5 中实线所示。拟合结果为:上升过程  $\tau_1 = 493.4$  s,  $\tau_2 = 37.5$  s;下降过程  $\tau_1 = 439.9$  s,  $\tau_2 = 26.4$  s。拟合结果说明,上升和下降过程中光生电子的复合途径均包括两个且它们是相同的,即由 ZnO 薄膜表面的氧气分子再吸附过程所导致的快复合途径和由 ZnO 薄膜表面的氧交换过程所导致的慢复合途径。从图 5 中可看到拟合结果与实际测量结果相吻合,说明推导得到的式(10)、(11)很好的从理论上阐述了探测器的紫外光响应机制。

### 3 结束语

本文通过射频磁控溅射法在 SAW 小波器件上制备了一层 ZnO 薄膜作为紫外光敏感膜,得到了基于 ZnO 薄膜的 SAW 紫外探测器。探测器在 365 nm、210  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  的紫外光照下,其频移量最大可达到 37 kHz,且在连续开启和关闭紫外光源的过程中展现出良好的可重复性。探测器频移量的上升和下降均包括一个快过程和一个慢过程,分别对应了两种 ZnO 薄膜内光生电子的复合机制:较快的 ZnO 薄膜表面氧气分子的吸附与解吸附过程和较慢的 ZnO 薄膜表面氧交换过程。最后依据声电效应和半导体光电导效应理论,给出了探测器紫外光响应的解析公式。这种具有高灵敏度的紫外探测器响应机制的揭示,为其瞬态特性的改善和实用化提供了思路,如对 ZnO 薄膜做退火处理以减少其内部的本征缺陷或对 ZnO 薄膜作表面修饰以削弱其表面效应等。

### 参考文献:

- [1] 朱长纯,卢文科.声表面波式小波变换器件及其应用[M].北京:国防工业出版社,2004.
- [2] 文常保.声表面波式小波器件及其在气体传感器中的应用[D].西安:西安交通大学,2007.
- [3] WEN C B, ZHU C C, JU Y F, et al. A novel dual track SAW gas sensor using three-IDT and two-MS-C[J]. IEEE Sens J, 2009, 9(12): 2010-2015.
- [4] WEN C B, ZHU C C, JU Y F, et al. A novel NO<sub>2</sub> gas sensor using dual track SAW device[J]. Sensor Actuat A-Phys, 2010, 159(2): 168-173.

(下转第 18 页)