

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19820080150501

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

**TiO₂薄膜磁控溅射制备及其MSM结构紫外
光电探测器的研制**

**Deposition of TiO₂ films by magnetron sputtering and
fabrication of MSM ultraviolet photodetectors**

黄火林

指导教师姓名: 吴正云 教授

专业名称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2011年5月

论文答辩时间: 2011年5月

学位授予日期: 2011年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

紫外辐射探测技术可以应用在太阳紫外线监测、火焰探测、生物学研究、紫外天文学以及无线通信等许多领域，现在已经开始受到广泛的重视。SiC、GaN 和 ZnO 等宽禁带半导体材料紫外光电探测器具有“可见光盲”和室温工作等特点，因此得到较为充分地研究和应用，但是它们同时存在价格昂贵和制作工艺复杂等问题。TiO₂ 同样是宽禁带半导体材料，锐钛矿结构的 TiO₂ 禁带宽度为 3.2eV，有可能实现探测器的“可见光盲”特性，同时这种材料还具有优秀的物理、化学和光学性质。射频磁控溅射技术可以溅射化学配比理想的 TiO₂ 靶材，从而使生长的薄膜具有好的化学计量比，另外该技术制备的 TiO₂ 薄膜具有良好的均匀性和致密度，薄膜与衬底附着力强，因此很有希望应用在紫外光电探测器制作上。

本论文采用 SP-2 型射频磁控溅射系统在石英和硅衬底上制备 TiO₂ 薄膜，利用 XRD、Raman、AFM、SEM、XPS、分光光度计和椭偏仪等各种技术对薄膜性质进行表征。论文系统地讨论了射频功率、溅射气体流量、薄膜厚度、热退火和衬底类型对 TiO₂ 薄膜的晶体结构、表面形貌、光学常数和化学计量比的影响。通过优化各项参数，制备适合用于光电探测器制作的 TiO₂ 薄膜。优化后的薄膜制备参数为：射频功率 200W、Ar 溅射气体流量 120sccm、薄膜厚度约 150~200 nm、600℃空气或氧气中退火 2h 以上。优化条件制备的 TiO₂ 薄膜具有锐钛矿单相结构，结晶度较高，平均晶粒尺寸大于 70nm；薄膜均匀、致密，表面粗糙度 RMS 约为 1nm；薄膜具有较好的化学计量比，氧空位数量很少。

本论文在优化的 TiO₂ 薄膜上制作 MSM 结构光电探测器，探索不同叉指间距和不同肖特基接触电极对探测器 I-V 特性、响应光谱和光电导增益等各项器件性能的影响。制作的探测器具有低的暗电流（~pA）、高的击穿电压（>200V）和大的紫外可见抑制比（ $10^3 \sim 10^4$ ），在光电导增益得到明显抑制的情况下获得了较大的紫外响应度（>0.1A/W）和归一化探测率（ $D^* \sim 10^{13} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ ）。样品中不同位置探测器单元的性能均匀一致，探测器具有良好的稳定性和使用寿命。

较大叉指间距的 MSM 结构探测器虽然响应度减小，但是器件具有更低的暗

电流和光电导增益以及更高的紫外可见抑制比。Pt 肖特基电极探测器具有较低的暗电流和光电导增益，在 5V 偏压下器件的暗电流低至 1.28 pA，对应暗电流密度为 0.91 nA/cm²，这是目前国际上 TiO₂ 探测器中报道的最好结果。高功函数肖特基金属的选择、薄膜高结晶度和理想化学计量比导致的更低表面态以及所制备薄膜的低本征载流子浓度，是导致磁控溅射制备的 TiO₂ 薄膜探测器具有低的暗电流和光电导增益的主要原因。本论文同时讨论了光电导增益的形成机理，认为紫外光照下光生空穴被薄膜表面陷阱束缚引起肖特基势垒的降低以及较高偏压下器件内部部分的雪崩行为是导致器件光电导增益的主要原因。

考虑到溅射 TiO₂ 薄膜制作的探测器性能较好以及器件制作工艺简单、易于光电集成、成本低廉等优势，这类探测器具有广泛的紫外探测应用前景。

关键词： 二氧化钛 磁控溅射 MSM 光电探测器 暗电流 光电导增益

ABSTRACT

Detection of Ultraviolet (UV) radiation is becoming increasingly important in a number of fields, such as solar UV monitoring, flame sensor, and biological research, as well as in UV astronomy and secure space-to-space communication. UV photodetectors (PDs) based on the wide bandgap semiconductors, such as SiC, GaN, and ZnO, show excellent wavelength selectivity (“visible-blindness”) and possibility of room-temperature operation. Thus they have been widely developed to meet requirements in the above applications, in spite of some disadvantages such as high cost and complicated fabrication process. TiO₂ is also a wide bandgap semiconductor (3.2 eV for anatase) and it possesses excellent physical, chemical and optical properties. Radio frequency (RF) magnetron sputtering exhibits many advantages in fabricating the TiO₂ based devices. For example, the stoichiometry of the TiO₂ target material can be faithfully reproduced into the films, and uniform and dense films can be grown on various substrates with high adhesion at low temperature.

In this paper, unintentionally doped TiO₂ films were deposited on unheated quartz and silicon substrates using a SP-2 RF magnetron sputtering system. Their properties were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, optical transmission spectroscopy, and spectroscopic ellipsometry, etc. The influences of sputtering power, Ar flow rate, thermal annealing, and substrate type on the structural and optical properties and the stoichiometric ratio of the films were discussed systematically. High-quality TiO₂ films can be obtained by optimizing the deposition parameters and annealing conditions for the PD applications. Finally, the samples on quartz and Si/SiO₂ substrates were selected to fabricating the PDs. The sputtering power of 200 W and the Ar flow rate of 120 sccm were adopted. The samples were additionally annealed in air or O₂ ambient at 600 °C for more than 2 h. The thickness of the TiO₂ films was maintained at 150~200 nm. The sputtered films proved to be

uniform and compact and had anatase single-phase structure. The average grain size was more than 70 nm and the surface roughness RMS was around 1 nm. Moreover, the sputtered films were stoichiometric and the oxygen vacancy was almost absent at the film surface.

Based on the optimized preparation conditions, metal-semiconductor-metal (MSM) structures with diverse finger spacing and various Schottky metal electrodes were then employed to fabricate the PDs on the TiO₂ films. The device performances, including the current-voltage (I-V) characteristic, spectra response and photoconductive gain, were studied. The fabricated PDs exhibited low dark current (\sim pA), large breakdown voltage (>200 V), and high UV-to-visible rejection ratio ($10^3 \sim 10^4$). The PDs also displayed large UV responsivity (> 0.1 A/W) and normalized detectivity ($D^* \sim 10^{13}$ cm \cdot Hz^{1/2}/W) in the condition of obviously reduced photoconductive gain.

The PDs with larger finger spacing showed lower dark current and photoconductive gain while exhibiting higher rejection ratio. The PDs with Pt Schottky metal displayed the lowest dark current and photoconductive gain. The dark current is only 1.28 pA at 5 V bias, which is the best result of the TiO₂ based PDs reported to date. The remarkable reduction of the dark current and the gain can be attributed to the combined effect of the large Schottky barrier height produced at the metal/TiO₂ contacts and the high quality of the sputtered TiO₂ films, such as low intrinsic carrier concentration, large grain size, and absence of oxygen vacancies. In addition, the photoconductive gain mechanism was also discussed in this paper. It might be mainly attributed to the lowering of the Schottky barrier height caused by illumination and hole trapping at surface states and the possible avalanche process in the valence band.

Considering the combined characteristics and technical advantages of the sputtered TiO₂ based MSM PDs, including structural simplicity, ease of optoelectronic integration, and low cost, the fabricated detectors are very promising for UV detection application.

Key words: TiO₂; magnetron sputtering; MSM photodetectors; dark current; photoconductive gain

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 宽禁带半导体紫外光电探测器研究现状	2
1.2.1 SiC 基紫外光电探测器	3
1.2.2 GaN 基紫外光电探测器	4
1.2.3 ZnO 基紫外光电探测器	5
1.2.4 Diamond 基紫外光电探测器	5
1.2.5 II-VI 族材料紫外光电探测器	6
1.3 TiO ₂ 基紫外光电探测器的研究现状	6
1.4 本文主要工作	8
参考文献	10
第二章 TiO₂ 材料概述	18
2.1 TiO ₂ 材料的基本性质	18
2.2 TiO ₂ 薄膜的应用与研究热点	21
2.3 TiO ₂ 薄膜的制备方法	23
2.3.1 溶胶-凝胶法	23
2.3.2 电子束蒸发法	24
2.3.3 脉冲激光沉积法	24
2.3.4 化学气相沉积法	25
2.3.5 阳极氧化法	25
2.3.6 磁控溅射法	26
2.4 TiO ₂ 薄膜的表征技术	28
2.4.1 X 射线衍射	28
2.4.2 拉曼光谱	30
2.4.3 扫描电子显微镜	30
2.4.4 原子力显微镜	31

2.4.5 X 射线光电子能谱.....	32
2.4.6 紫外可见分光光度计.....	32
2.4.7 椭偏仪.....	33
2.4.8 表面轮廓仪.....	33
2.4.9 四探针法.....	34
2.4.10 霍尔效应测试.....	34
参考文献.....	35
第三章 磁控溅射法制备 TiO₂ 薄膜及其测试与分析.....	40
3.1 TiO ₂ 薄膜的制备工艺.....	40
3.2 TiO ₂ 薄膜的测试与分析.....	41
3.2.1 TiO ₂ 薄膜的晶体结构.....	42
3.2.2 TiO ₂ 薄膜的表面形貌和微结构.....	54
3.2.3 TiO ₂ 薄膜的光学性质.....	61
3.2.4 TiO ₂ 薄膜的成分和化学计量比.....	67
3.2.5 TiO ₂ 薄膜的电学性质.....	70
3.3 本章小结.....	70
参考文献.....	72
第四章 光电探测器概述.....	75
4.1 光电探测器的基本结构与工作原理.....	75
4.1.1 常见的光电探测器结构类型.....	75
4.1.1.1 p-n 结结构.....	75
4.1.1.2 p-i-n 结构.....	76
4.1.1.3 雪崩结构.....	77
4.1.1.4 肖特基结构.....	77
4.1.1.5 MSM 结构.....	77
4.2 紫外光电探测器的主要性能参数分析.....	82
4.2.1 暗电流.....	82
4.2.2 光谱响应特性.....	83
4.2.3 响应度、量子效率以及增益.....	83

4.2.4 紫外可见抑制比.....	84
4.2.5 响应时间和频率特性.....	84
4.2.6 噪声等效功率和探测灵敏度.....	85
参考文献.....	86
第五章 MSM 结构紫外光电探测器的制作与性能分析.....	89
5.1 MSM 结构紫外光电探测器的制作.....	89
5.1.1 TiO ₂ 薄膜材料特性.....	89
5.1.2 器件制备流程.....	90
5.1.3 器件测试.....	91
5.2 MSM 结构紫外光电探测器的性能分析与讨论.....	92
5.2.1 Au/TiO ₂ /Au 结构探测器.....	92
5.2.2 不同叉指间距 MSM 结构探测器.....	97
5.2.3 不同金属电极 MSM 结构探测器.....	99
5.2.4 Pt/TiO ₂ /Pt 结构探测器.....	100
5.3 器件均匀性与使用寿命评估.....	106
5.4 本章小结.....	107
参考文献.....	109
第六章 工作总结与展望.....	112
6.1 工作总结.....	112
6.2 工作创新点.....	114
6.3 工作中存在的问题.....	114
6.4 将来研究工作建议.....	115
附录 博士期间发表论文及申请专利.....	116
致谢.....	118

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库