

ZnO 单晶薄膜光电响应特性*

李 瑛^{1,†} 冯士维¹ 杨 集¹ 张跃宗¹ 谢雪松¹ 吕长志¹ 卢毅成²

(1 北京工业大学电子信息与控制工程学院, 北京 100022)

(2 Department of Computer and Electrical Engineering, Rutgers University, Piscataway, NJ 08854, USA)

摘要: 对采用 MOCVD 方法沉积的 ZnO 单晶薄膜的欧姆接触特性、光电特性进行了研究, 并对比研究了射频溅射沉积 SiO₂ 抗反射膜对 ZnO 薄膜 $I-V$ 、光电特性的影响. 实验结果表明, 非合金 Al/ZnO 金属体系与 n 型 ZnO 形成了良好的欧姆接触, 溅射沉积 SiO₂ 在 ZnO 表面引入了载流子陷阱, 影响 $I-V$ 特性, 延长了光响应下降时间. ZnO 单晶薄膜光电导也具有时间退化现象.

关键词: 单晶 ZnO; MOCVD; 光电响应; AR 膜; RF 溅射损伤

PACC: 7240; 7320 H; 7865 K

中图分类号: TN304. 2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2006)01-096-04

1 引言

紫外探测技术是继红外和激光探测技术之后发展起来的又一军民两用光电探测技术, 主要用于紫外制导、紫外预警、紫外通信、紫外天文学、水净化处理及火焰探测等方面^[1]. 由于半导体紫外探测器具有体积小、光谱响应范围宽、量子效率高、动态工作范围宽和背景噪声小的优点^[2], 在紫外探测器市场中占有的份额越来越大^[3]. ZnO 是一种宽禁带直接带隙半导体, 其禁带宽度为 3.4 eV, 对应的截止波长约为 365 nm^[4], 因而对红外和可见光都不敏感; 此外 ZnO 还具有高光电导特性^[5], 这使得 ZnO 成为制作盲阳紫外光探测器的良好材料之一. 由于 ZnO 是一种新型的半导体材料, 对其的研究现在主要集中在材料生长^[6-8]、p 型掺杂^[9] 方面, 而对 ZnO 光电特性的研究多限于多晶材料^[10-12], 紫外探测器的研制^[5] 比较少. 要获得特性满意的紫外光电探测器, 还须对单晶 ZnO 材料的生长、p 型掺杂、光电特性、金-半接触等作进一步的研究. 对射频溅射等方法生长的多晶 ZnO 光电响应特性的研究表明 ZnO 的紫外响应分为两部分: 光生载流子引起的固态快速可重复光电响应; 另一部分是由化学吸收和光解吸附引起的光电响应, 且后者的响应幅度要大于前者^[10-12]. 固体光响应上升和下降时间都在微量量级^[5], 而化学吸附-光解吸附引起的光电响应时间都较缓慢(几秒

到几分钟), 恢复到初态时间更长(几秒到几个小时), 并且有响应随时间退化的现象^[10-12]. 本实验对 MOCVD 生长的单晶 ZnO 薄膜材料的欧姆接触特性和紫外光电响应特性进行了研究, 并对存在的问题也作了探讨.

2 实验

本实验所研究的 ZnO 是 MOCVD 方法沉积在 R 平面(0112)蓝宝石衬底上的单晶薄膜, 其 X 射线衍射谱如图 1 所示, $2\theta = 25.36^\circ$ 及 52.28° 处分别有一衍射峰, 对应于蓝宝石衬底的(0112)和(0224)晶面, 而 $2\theta = 56.68^\circ$ 处的强衍射峰则对应着 ZnO 薄膜的(1120)晶面, 其半高宽只有 0.202° , 说明该样品具有很好的单晶结构. 生长的薄膜厚度约 500 nm, 沉积后在氧气氛围中对薄膜进行了退火处理, 最后实验测得 ZnO 单晶薄膜的电阻率约为 $200 \Omega \cdot \text{cm}$. 为了便于 ZnO 光电特性的研究, 我们用射频溅射方法在 ZnO 薄膜上沉积 100 nm/50 nm 厚的 Al/Au 作为欧姆接触, 电极的图形采取叉指电极, 指宽为 $10 \mu\text{m}$, 指间距也为 $10 \mu\text{m}$, 指长为 $500 \mu\text{m}$. 随后在薄膜表面射频溅射沉积 60 nm 厚的 SiO₂ 膜用作抗反射膜(antireflection coating, AR coating), 一方面提高紫外光的透射率; 另一方面避免 ZnO 薄膜对氧气的吸附作用, 起钝化保护作用. 测量用紫外光源是 80 W 高压汞灯, ZnO 薄膜的光电响应特性测量由 Agilent

*北京市优秀人才培养专项资金资助项目(批准号:67002013200302)

†通信作者. Email: shwfeng@bjut.edu.cn

2005-04-25 收到, 2005-09-20 定稿

4155C 完成.

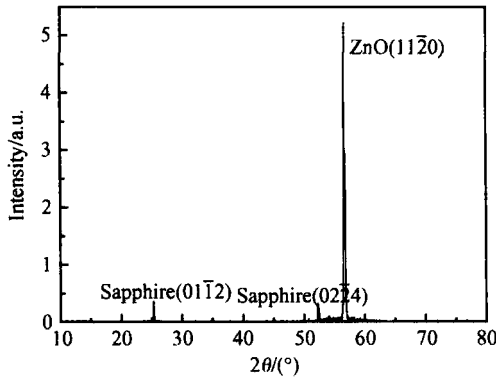


图 1 ZnO 薄膜的 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern of ZnO film

3 结果及讨论

3.1 ZnO 欧姆接触

图 2 为三种情况下 ZnO 单晶薄膜的 $I-V$ 特性比较. 其中(a)是 AR 膜沉积前后 ZnO 薄膜的 $I-V$ 特性比较;(b)为 AR 膜沉积前的 ZnO 薄膜与未沉积 AR 膜而在空气中储存了 5 个月的 ZnO 样品之间的 $I-V$ 特性比较. 本实验欧姆接触采用的是金属 Al/Au 体系, 溅射沉积金属后没有进行退火工艺处理. 从图 2(b)可看出电流在 $-5 \sim 5V$ 范围内与外加偏压呈良好的线性关系, 即 ZnO 与 Al/Au 接触在无合金工艺处理情况下也可得到优良的欧姆接触特性. 这与 Kim Han-Ki 在外延 ZnO 薄膜沉积 Al/Pt 得到很好的非合金欧姆接触的结果是一致的^[13]. 从理论上分析, Al_2O_3 具有比 ZnO 小得多的形成焓 ($ZnO \quad C_{298}^0 = -324kJ/mol, Al_2O_3 \quad C_{298}^0 = -1492kJ/mol$)^[14]. 金属沉积过程 Al/ZnO 界面发生互扩散过程, 氧原子外扩到 Al 金属层, Al 原子也向内扩散到 ZnO 层^[13], 因而即使在无合金工艺条件下 Al 也极易与 O 原子发生反应生成 Al_2O_3 , 导致界面处氧空位的积累. 氧空位在 ZnO 中作为施主存在^[4], 积累的氧空位提高了界面处的载流子浓度, 因而 ZnO-Al/Au 接触即使在未合金情况下也形成了较好的欧姆接触. 较低的薄膜电阻率($200 \Omega \cdot cm$)也有利于金属-半导体欧姆接触的形成. 为了避免金属 Al 的表面氧化形成阻挡层在 Al 上再沉积 50nm 的金属 Au 有效阻止了表面氧化铝的形成, 进一步改善了 ZnO-Al 的欧姆接触特性. 沉积 AR 后欧姆接触特性变差, 如图 2(a) 所示.

3.2 ZnO 单晶 $I-V$ 特性

从图 2(b)可知 AR 膜沉积前 5V 偏压下 ZnO

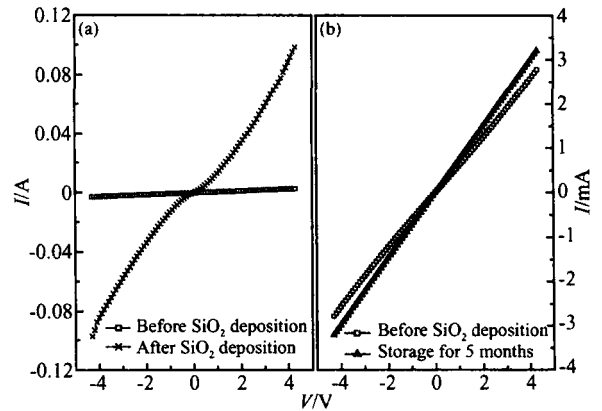


图 2 (a) AR 膜沉积前后 ZnO 薄膜 $I-V$ 特性比较;(b) AR 膜沉积前与未沉积 AR 膜在空气中储存 5 个月的 ZnO 薄膜 $I-V$ 特性比较

Fig. 2 (a) $I-V$ characteristics comparison of ZnO film before with after AR coating deposition;(b) $I-V$ characteristics comparison of ZnO film before AR coating deposition with stored in air for 5 months without AR coating

薄膜电流约 3.5mA, 图 2(a)显示溅射沉积 AR 膜后 5V 偏压下电流增大到约 100mA, 即增大了约 30 倍. 沉积钝化膜采用的是射频溅射工艺, 沉积的 SiO_2 为无定形态. 溅射沉积的高能粒子碰撞不仅会造成靶表面损伤, 也会引起衬底材料表面损伤, 从而影响衬底材料的电学、光学、结构特性甚至改变表面的化学计量比^[15]. 本研究中电极图形采用的是 MSM 叉指结构, 对此结构进行电磁场模拟显示电场强度主要集中在材料表面附近, 电场强度的有效渗透深度很低^[16]. 由于平面电极结构的采用使得电场, 即电流, 主要集中在表面附近, 溅射对 ZnO 表面的影响很容易观察. 实验结果显示射频溅射沉积 SiO_2 显著改变了 ZnO 表面的电特性, 因而可以推断溅射对 ZnO 表面造成损伤. 溅射时高能粒子的碰撞和溅射引起的温度升高有可能造成 Zn-O 键的断裂, 增多表面氧空位和锌间隙, 使得表面的电子浓度增大, 表面电阻减小^[17]. 沉积的 SiO_2 膜也由于溅射的优先选择性未能达到完整的理想化学配比结构, 晶体结构中缺少氧原子(氧空位)即存在着过剩的自由电子, 也影响着 ZnO 的 $I-V$ 特性^[17].

3.3 光电响应特性

暗电流和光电流的比较如图 3 所示, 5V 偏压下光电流比暗电流增大了约 10 倍, 说明 ZnO 有较大的光电响应, 适于用来制作紫外光电探测器. 在 $0 \sim 5V$ 偏压下恒定紫外光照下, 光电流随外加偏压线性增加, 表明光响应度与外加偏压具有线性相关性, 这与半导体光电导探测器理论相一致^[18].

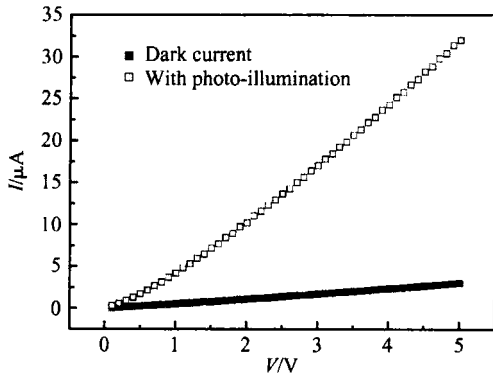


图 3 光电流与暗电流比较(钝化膜沉积前)

Fig. 3 Dark and photoilluminated $I-V$ characteristic (before AR coating deposition)

图 4 给出了三种情况下 ZnO 的光电导衰减过程. 在空气状态下存储 5 个月的 ZnO 的下降时间明显比钝化膜沉积 SiO₂ 之前的 ZnO 单晶材料的下降时间要长且响应幅度也更大, 这与 Zhang 等人^[10]的研究结果一致. 这个结果说明单晶 ZnO 薄膜的光响应特性与多晶 ZnO 膜一样受表面化学氧吸附-光解吸附的影响, 且发生时间退化现象. 沉积 SiO₂ 前的 ZnO 膜从光照条件下恢复到初始状态大概需要几分钟, 然而沉积钝化膜之后下降时间大大增加了, 大

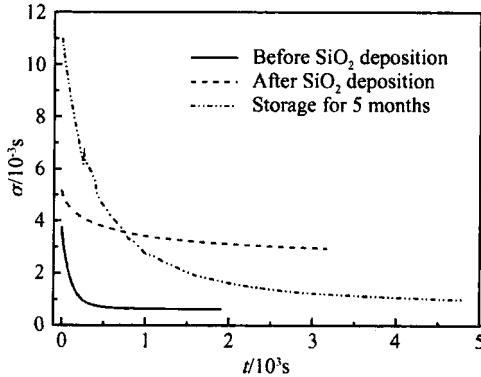


图 4 AR 膜沉积前后及存储 5 个月的 ZnO 薄膜光电导衰减曲线比较

Fig. 4 Photoresponse comparison of ZnO film stored in air for 5 months before and after AR coating deposition

概要半个小时. 这说明溅射造成的表面损伤在 ZnO 禁带引入了载流子缺陷, 并且此缺陷起着陷阱中心的作用, 使载流子复合几率相应减少即复合时间相应增大, 相当于增大了载流子的寿命. 图 5 比较了钝化膜沉积前后紫外辐照引起的 ZnO 样品电流的变化量. 由图 5 可见相同光辐照量下, 沉积钝化膜后绝对光电流量比沉积钝化膜前的值要大. 光辐照引起的光电流表达式如下^[18]:

$$I_{ph} = q A_0 s g \quad (1)$$

其中 I_{ph} 为光辐照引起的光电流; q 为电子电荷; η 为内量子效率; A_0 为光敏感面积; s 为光辐照量; g 为光电导增益, 其表达式如下:

$$g = \frac{1}{t_{tr}} = \frac{\mu_c V_b}{l^2} \quad (2)$$

其中 τ 为载流子寿命; t_{tr} 为载流子在电极间的渡越时间, 若认为载流子迁移率 μ_c 为一恒定量, 可以进一步将 g 表示为外部偏压 V_b 的函数; l 为电极间距. 由图 4 可以得出镀膜后载流子寿命 τ_{aftr} 大于镀膜前载流子寿命 τ_{befr} , 根据 (2) 式可知镀膜后光电增益 g_{aftr} 也大于镀膜前光电增益 g_{befr} , 从而根据 (1) 式有镀膜后 I_{ph} 大于镀膜前光电流. 理论推导结果与实验结果相符, 说明溅射沉积 SiO₂ 确实在 ZnO 表面引入了作为陷阱中心的缺陷.

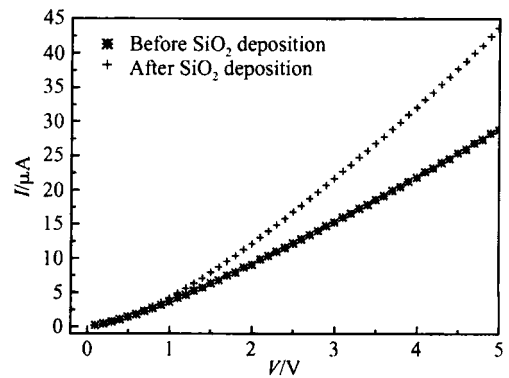


图 5 AR 沉积前后紫外辐照下电流变化量比较

Fig. 5 Light current change comparison before with after AR coating deposition

4 结论

本文对 ZnO 单晶薄膜的欧姆接触特性、光电响应特性以及溅射沉积 SiO₂ 抗反射膜对 ZnO 薄膜的 $I-V$ 特性、光电特性的影响进行了研究. 结果表明非合金 Al/Au 金属体系可以与单晶 ZnO 薄膜形成良好的欧姆接触. 溅射沉积 SiO₂ 在 ZnO 表面引入了深能级缺陷, 它们起着载流子陷阱的作用, 延长了 ZnO 光电导衰减时间, 但同时增大其光电响应度. 由于表面化学吸附-解吸附的作用, ZnO 光电导具有随时间退化的现象, 在空气中存储一段时间后光电导衰减时间加长.

致谢 感谢北京市光电子技术实验室邹德恕研究员及其他工作人员对该项工作做出的贡献.

参考文献

[1] Liu Liudi, Ni Guoqiang, Zhong Shengdong, et al. Application

- and detection of ultraviolet and their new development. *Optical Technology*, 1998, 3(2):87 (in Chinese) [刘榴娣, 倪国强, 钟生东, 等. 紫外线的的应用、探测及其新发展. *光学技术*, 1998, 3(2):87]
- [2] Razeghi M, Rogalski A. Semiconductor ultraviolet detectors. *J Appl Phys*, 1996, 79(10):7433
- [3] Gao Guolong. Solid state UV photodetectors are searching for proper market share. *Infrared Technology*, 2003, 9:45 (in Chinese) [高国龙. 固体紫外光电探测器正寻求合适的市场份额. *红外技术*, 2003, 9:45]
- [4] Pearton S J, Norton D P, Ip K, et al. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Superlattices and Microstructures*, 2003, 34:3
- [5] Liu Y, Gorla C R, Liang S, et al. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD. *J Electron Mater*, 2000, 29(1):69
- [6] Zhou Peng, Wang Li, Fang Wenqing, et al. Electrical properties of ZnO thin film deposited by MOCVD at atmospheric pressure. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(3):502 (in Chinese) [周鹏, 王立, 方文卿, 等. 常压 MOCVD 生长的 ZnO 薄膜的电学性能. *半导体学报*, 2005, 26(3):502]
- [7] Gorla C R, Emanetoglu N W, Liang S, et al. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 1999, 85(5):2595
- [8] Zhu Shunming, Ye Jiandong, Gu Shulin, et al. MOCVD growth and properties of Ga-doped ZnO films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(8):1567 (in Chinese) [朱顺明, 叶建东, 顾书林, 等. Ga 掺杂 ZnO 薄膜的 MOCVD 生长及其特性. *半导体学报*, 2005, 26(8):1567]
- [9] Xu Weizhong, Ye Zhizhen, Zhou Ting, et al. MOCVD growth of p-type ZnO thin films by using NO as dopant source. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(1):38 (in Chinese) [徐伟中, 叶志镇, 周婷, 等. MOCVD 法以 NO 气体为掺杂源生长 p 型 ZnO 薄膜. *半导体学报*, 2005, 26(1):38]
- [10] Zhang D H, Brodie D E. Photoresponse of polycrystalline ZnO films deposited by RF bias sputtering. *Thin Solid Films*, 1995, 361:334
- [11] Studenikin S A, Golego N, Cocivera M. Carrier mobility and density contributions to photoconductivity transients in polycrystalline ZnO films. *J Appl Phys*, 2000, 87(5):2413
- [12] Jiménez-González A E, Soto Urueta J A, Suárez-Parra R. Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by sol-gel technique. *J Cryst Growth*, 1998, 192:430
- [13] Kim H K, Kim K K, Park S J, et al. Formation of low resistance nonalloyed Al/Pt ohmic contacts on n-type ZnO epitaxial layer. *J Appl Phys*, 2003, 94(6):4225
- [14] Samsonov V. *The oxide handbook*. 2nd ed. New York:IFI Plenum, 1981
- [15] Mitani K, Kawano T. Damage in a GaAs surface caused by RF-sputter deposition of SiO₂. *Jpn J Phys*, 1995, 34(9A):4649
- [16] Averin S V, Sachot R. High-speed MSM-photodetectors. 13th Int Crimean Conference, Microwave & Telecommunication Technology, 2003, 9:190
- [17] Pearsall N M, Coutts T J, Hill R, et al. Surface damage to InP substrates during RF sputtering. *Thin Solid Films*, 1981, 80:177
- [18] Jiang Yuesong. *Photoelectronics technology and experiment*. Beijing:Beijing Institute of Technology Press, 2000 (in Chinese) [江月松. *光电子技术与实验*. 北京:北京理工大学出版社, 2000]

Photoresponse of ZnO Single Crystal Film^{*}

Li Ying^{1,†}, Feng Shiwei¹, Yang Ji¹, Zhang Yuezhong¹, Xie Xuesong¹,
Lü Changzhi¹, and Lu Yicheng²

(1 School of Electronic Information & Control Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

(2 Department of Computer and Electrical Engineering, Rutgers University, Piscataway, NJ 08854, USA)

Abstract: The Ohmic contact and photoresponse of a ZnO single crystal film produced by MOCVD are investigated. The electrical and photoresponsive changes in the ZnO film due to the RF sputter deposition of SiO₂ (antireflective coating) are also discussed. A nonalloyed Al/Au metallization scheme forms a good Ohmic contact on the n-type ZnO. RF sputter deposition of SiO₂ induces defects which behave as carrier traps and prolongs response time. The photoresponse of the ZnO epitaxial film deteriorates with time.

Key words: ZnO single crystal film; MOCVD; photoresponse; AR coating; RF sputter damage

PACC: 7240; 7320H; 7865K

Article ID: 0253-4177(2006)01-096-04

^{*} Project supported by the Special Fund for the Cultivation of Elite Scientists of Beijing (No. 67002013200302)

[†] Corresponding author. Email: shwfeng@bjut.edu.cn

Received 25 April 2005, revised manuscript received 20 September 2005

© 2006 Chinese Institute of Electronics