

# ZnO/p-Si 异质结构的电学输运特性\*

顾启琳<sup>1,†</sup> 陈旭东<sup>1</sup> 凌志聪<sup>1</sup> 梅永丰<sup>2</sup> 傅劲裕<sup>2</sup> 萧季驹<sup>2</sup> 朱剑豪<sup>2</sup>

(1 香港大学物理系, 香港)

(2 香港城市大学物理与材料科学系, 香港)

**摘要:** 采用等离子体浸没离子注入沉积方法,在 p 型 Si 衬底上制备了具有整流特性的、非故意掺杂的以及掺氮的 ZnO/p-Si 异质结. 非故意掺杂的 ZnO 薄膜为 n 型(电子浓度为  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  数量级), 掺氮的 ZnO 薄膜为高阻(电阻率为  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  数量级). 非故意掺杂的 ZnO/p-Si 异质结在正向偏压下,当偏压大于 0.4 V, 电流遵循欧姆定律. 然而对于掺氮的 ZnO/p-Si 样品,当偏压小于 1.0 V 时, 电流表现为欧姆特性,当偏压大于 2.5 V 时, 电流密度与电压的平方成正比的关系. 分别用 Anderson 模型和空间电荷限制电流模型对非故意掺杂和掺氮的 ZnO/p-Si 异质结二极管的电流输运特性进行了解释.

**关键词:** PIII & D; ZnO/p-Si 异质结; Anderson 模型; 空间电荷限制模型; 电流输运

**PACC:** 7360L; 7340L

**中图分类号:** O472

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)S0-0149-04

## 1 前言

ZnO 是一种具有良好特性的宽禁带半导体,有着广泛的应用前景,例如紫外光电子器件、透明大功率高频电子器件、表面声学波器件、压电电子变频器以及化学气体传感器等. 现在已经可以使用多种方法制备 ZnO 薄膜,如分子束外延、化学气相沉积、射频磁控溅射、脉冲激光沉积或者电子束蒸发等,并且有多种衬底适合 ZnO 的生长,如 Si、蓝宝石、SiC 等<sup>[1~4]</sup>. 非故意掺杂的 ZnO 材料为 n 型,将其掺杂为 p 型是相当困难的,通常把氮作为 ZnO 材料的 p 型掺杂剂. Look 等人<sup>[5]</sup>首先通过分子束外延技术,在掺 Li 的半绝缘 ZnO 衬底上生长出 ZnO 材料,用通过射频等离子体产生的 O 和 N 的原子流进行掺杂之后,空穴浓度达到  $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,空穴迁移率为  $2 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ . 然而,在一些研究中<sup>[6,7]</sup>,掺杂后的材料变为高阻,并且观测不到 p 型特性.

了解 ZnO 及其相关体系的电学性质,对成功地进行材料及器件的制备都具有重大意义,但是 ZnO 材料的电流输运性质以及基于 ZnO 材料的结构还没有被广泛地研究和充分地了解. 本研究中,我们利用等离子体浸没离子注入沉积方法(PIII&D)<sup>[8]</sup>,在 p 型 Si 衬底材料上制成了高取向的非故意掺杂以及掺氮(100)的 ZnO 薄膜,制成的薄膜分别是 n 型的和高阻的,并详细研究了样品薄膜的电学特性,分

析了载流子输运的物理机制.

## 2 实验

我们利用 PIII&D 方法在 p 型 Si 上制成了 ZnO 薄膜,实验中使用的衬底材料是电阻率为  $10 \sim 30 \Omega \cdot \text{cm}$  的 p 型 Si 晶片,使用的等离子体浸没离子注入设备装有一个阴极电弧源. 操作过程中压强保持在  $133.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ . 为了减少有害的大尺度粒子,在阴极电弧源处形成的 Zn 等离子体被引导通过一个磁过滤器,然后流进真空室. 与此同时,将氧气混合进真空室,这样就形成了由 Zn 和 O 两种离子组成的二重等离子体. 再向真空室引入氧气和氮气的混合气体(氧气和氮气比为  $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1$ ,流速为  $20 \text{ sccm}$ ,气压为  $0.1333 \text{ Pa}$ ),以便对材料进行掺杂. X 射线衍射实验显示,所有的 ZnO 薄膜在(0002)方向都是高取向性的,除此之外观测不到其他相关 ZnO 的衍射峰. 在 X 射线衍射谱上观测到的 ZnO(0002)衍射峰半高宽的值很小,仅有  $0.21^\circ$ ,这意味着我们生长的薄膜有着很高的结晶度.

利用 Van de Pauw 结构对非故意掺杂的和掺氮的样品分别进行了室温下的霍尔效应测量. 利用热蒸发的方法,分别在 ZnO 薄膜和 p 型 Si 的表面镀铝(Al)和铟(In)以制成欧姆接触. 霍尔效应测量结果显示,非故意掺杂的 ZnO 薄膜为 n 型,电子浓度和迁移率分别为  $2.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以及  $120 \text{ cm}^2 / (\text{V}$

\* 香港特别行政区研究资助局资助项目(批准号:7032104)

† 通信作者. Email: gump423@gmail.com

2006-12-12 收到,2006-12-21 定稿

• s). 而掺氮的 ZnO 薄膜则为高阻, 电阻率大约达到  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  数量级, 这就给利用霍尔效应的方法判定载流子类型带来很大困难.

### 3 结果与讨论

我们着重研究了 ZnO/p-Si 异质结的  $I-V$  特性 (即图 1 中所示的 AB 的电流测量). 按照习惯的定义方法, 我们把 ZnO 这一边作为负极, 把 p 型 Si 一边接地. 非故意掺杂的和掺氮的 ZnO/p-Si 异质结的  $I-V$  测试数据如图 1 所示, 从图中可以明显地观测到这两个异质结的整流特性. 非掺杂的 ZnO/p-Si 的开启电压大约为 0.4V, 而当非掺杂以及掺氮的样品加上 8V 的反向电压时, 测出它们的室温下的漏电流分别为  $10 \mu\text{A}$  和  $3 \text{nA}$ .

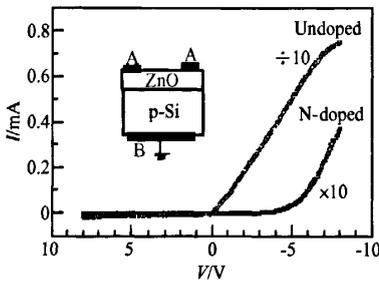


图 1 室温下测量的非故意掺杂和掺氮的 ZnO/p-Si 异质结的  $I-V$  数据

Fig. 1  $I-V$  data of the undoped-ZnO/ p-Si and the N-doped-ZnO/ p-Si heterostructures measured at room temperature

在 200 ~ 370K 温度范围内, 对非故意掺杂 ZnO/p-Si 样品的正向电流输运特性进行了测量. 如图 2 所示, 把电流作为正向偏压的函数做出如图的曲线, 同时, 对于正向偏压区域, 相应的二极管电阻定义为  $R = dV/dI$ . 当偏压小于开启电压时, 可以看出, 电阻  $R$  随着偏压的升高而降低, 而当偏压超过开启电压之后, 电阻值保持为常数. 另外值得注意的是, 二极管的开启电压随着温度的升高而降低. 我们假设真空水平保持连续, 忽略偶极和界面态的影响, 这样可以根据 Anderson 模型构建起非故意掺杂 ZnO/p-Si 异质结的能带结构<sup>[9]</sup>. 取 ZnO 的电子亲和能  $\chi(\text{ZnO}) = 4.4 \text{ eV}$ <sup>[10]</sup>, Si 的电子亲和能  $\chi(\text{Si}) = 4.6 \text{ eV}$ , ZnO 和 Si 的带隙宽度分别为  $E_g(\text{ZnO}) = 3.4 \text{ eV}$ ,  $E_g(\text{Si}) = 1.1 \text{ eV}$ , 这样的异质结能带结构如图 3 所示. 从图 3 中可以看出, 电子面临的势垒高度为  $\Delta E_c = \chi(\text{ZnO}) - \chi(\text{Si}) = -0.3 \text{ eV}$ , 而空穴面临的势垒则等于  $2.8 \text{ eV}$ . 导带和价带都发生了能带偏移, 这源于两种材料的电子亲和能以及带隙宽度

的差异. 需要注意的是, 价带的能带偏移量  $\Delta E_v$  远大于导带的能带偏移量  $\Delta E_c$ . 由于 p 型 Si 的载流子浓度远远低于非掺杂的 ZnO, 所以耗尽空间电荷区主要位于 p 型 Si 一边. 而 ZnO 一边加负的偏压, 因此导带势垒将会降低, 这样从 ZnO 流向 p 型 Si 的电子流量将会变大, 随之发生在 p 型 Si 耗尽区的电子空穴复合就会形成正向电流. 这意味着当正向偏压增大时, 二极管电阻最初会减小, 当正向偏压足够大的时候, 势垒基本可以忽略不计, 于是  $I-V$  特性表现为欧姆性, 而二极管电阻变为常数, 这个电阻值主要是串联的块材电阻.

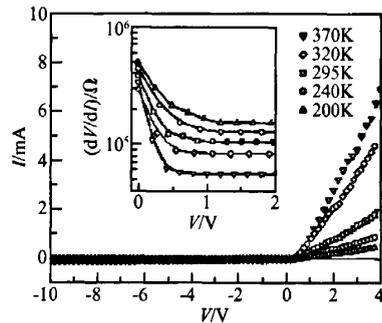


图 2 不同温度下测量的非故意掺杂的 ZnO/p-Si 样品的  $I-V$  数据 插图显示的是, 当样品加正向偏压时, 将二极管电阻表示为所加偏压的函数的曲线.

Fig. 2  $I-V$  data of the undoped-ZnO/ p-Si sample measured at different temperatures Inset showed the diode resistance  $dV/dI$  as a function of the applied bias as the sample was forward biased.

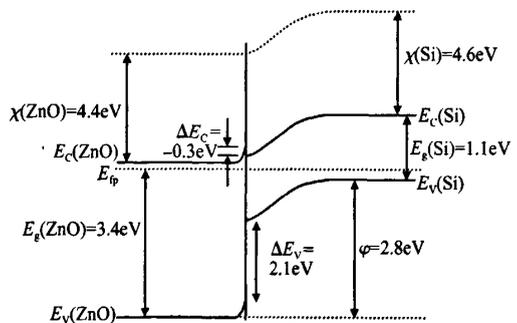


图 3 根据 Anderson 模型得出的 ZnO/p-Si 异质结的能带结构  
Fig. 3 Band structure of the ZnO/ p-Si heterostructure derived from the Anderson model

图 4 给出了掺氮 ZnO/p-Si 的  $I-V$  测试数据, 对  $J$  和  $V$  分别取对数做出曲线. 可以看出, 当正向偏压小于 1V 的时候, 电流输运遵循欧姆电导性质 (即  $J \propto V$ ), 而当偏压大于 1V 时, 电流输运逐渐偏离欧姆电导性质, 直到偏压大于 2.5V, 电流-电压特

性开始表现为  $J$  与  $V^2$  成正比的关系, 即  $J \propto V^2$ , 这种掺氮 ZnO/p-Si 异质结的  $J \propto V^2$  电流输运特性, 已经不能用前面所描述的异质结能带结构模型来解释.

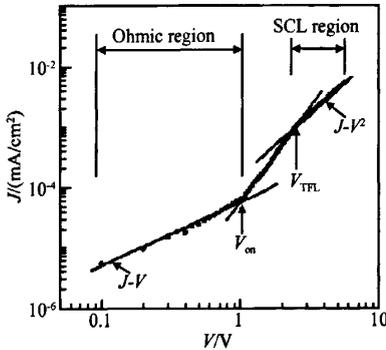


图4 室温下, 掺氮的 ZnO/p-Si 样品  $I-V$  数据的对数-对数曲线

Fig. 4 Log-log plot for the  $I-V$  data of the N-doped-ZnO/ p-Si sample at room temperature

空间电荷限制(SCL)电导现象已经在多种半导体结构中被观测到<sup>[11~14]</sup>. Lambort 和 Mark<sup>[15]</sup>用费米能级之上陷阱的存在, 对单载流子空间电荷限制(SCL)的电流模型进行了发展. 当所加偏压低于偏离欧姆电导的开始电压时(即图4中  $V < V_{on}$ ), 热生载流子密度  $n_0$  超过注入载流子密度而占统治地位, 并且载流子渡越时间  $\tau_c = d^2/\mu V_{on}$  大于介电弛豫时间  $\tau_d = \epsilon/qn\mu$ . 因此, 注入载流子将会经历介电弛豫以保持电中性, 而不会穿过异质结. 当偏压高于  $V_{on}$  时,  $\tau_c$  小于介电弛豫时间  $\tau_d$ , 注入载流子超过热生载流子而占统治地位. 偏压的增加也会使准费米能级向导带移动, 结果就会使  $E_c - E_t$  能级上的陷阱得到填充(也即图4中的陷阱填充区域  $V_{on} < V < V_{TFL}$ ). 当所加的偏压进一步增加到所有陷阱都被填充的程度(即图4中  $V > V_{TFL}$ ), 电导机制将会成为空间电荷限制的, 并且电流遵循这样的关系<sup>[15]</sup>:  $J = (9/8)\epsilon V^2/d^3$ , 其中,  $d$  为活跃区的厚度.

对正向偏压下掺氮的 ZnO/p-Si 异质结构来说, 由于 ZnO 薄膜的电阻值比较大, 因此所加偏压的大部分电势都降落在 ZnO 薄膜上. 又因为同电子注入比较, 空穴注入所面临的势垒更大, 所以, 注入电流主要是通过注入的电子, 以单载流子注入的形式进行运载的. 陷阱  $E_c - E_t$  的激活能, 可以通过在陷阱填充区域对  $\lg J-1/T$  作图而得到, 这样我们求出的陷阱的激活能为 0.43eV. 通过测量陷阱填充的临界电压, 即  $V_{TFL} = qN_t d^2/2\epsilon$ <sup>[15]</sup>, 我们可以得出陷阱浓度的值为  $(2\sim 3) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

## 4 结论

综上所述, 我们利用等离子体浸没离子注入沉积方法, 制成了非故意掺杂的以及掺氮的 ZnO/p-Si 异质结. 非故意掺杂的 ZnO 薄膜为 n 型半导体, 而掺氮的 ZnO 薄膜为高阻. 这两种样品都表现出整流特性. 正向的  $I-V$  数据显示, 非故意掺杂的 ZnO/p-Si 样品遵循欧姆电导特性. 然而对于掺氮的 ZnO/p-Si 样品, 电流正比于电压  $V$  的平方, 这是空间电荷限制(SCL)电流现象的典型特性.

## 参考文献

- [1] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices. *Mater Sci Eng B*, 2001, 80: 383
- [2] Van de Walle Chris G. Defect analysis and engineering in ZnO. *Physica B*, 2001, 308~310: 899
- [3] Pearton S J, Norton D P, Ip K, et al. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Prog Mater Sci*, 2005, 50: 293
- [4] Ozgur U, Alivov Ya I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J Appl Phys*, 2005, 98: 041301
- [5] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, et al. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 1830
- [6] Minegishi K, Koiwai Y, Kikuchi Y, et al. Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition. *Jpn J Appl Phys, Part 2*, 1997, 36: L1453
- [7] Iwata K, Fons P, Yamada A, et al. Nitrogen-induced defects in ZnO :N grown on sapphire substrate by gas source MBE. *J Cryst Growth*, 2000, 209: 526
- [8] Mei Y F, Fu R K Y, Siu G G, et al. Growth and visible photoluminescence of highly oriented (100) zinc oxide film synthesized on silicon by plasma immersion ion implantation. *Mater Sci Semicond Process*, 2004, 7: 459
- [9] Milnes A G, Feucht D L. *Heterojunctions and metal-semiconductor junctions*. New York: Academic, 1972
- [10] Aranovich A, Golmayo D G, Fabrenbruch A L, et al. Photovoltaic properties of ZnO/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis. *J Appl Phys*, 1980, 51: 4260
- [11] Marsh O J, Viswanathan C R. Space-charge-limited current of holes in silicon and techniques for distinguishing double and single injection. *J Appl Phys*, 1967, 38: 3135
- [12] Tehrani S, Kim J S, Hench L L, et al. Observation of single-carrier space-charge-limited flow in nitrogen-doped  $\alpha$ -silicon carbide. I.  $I-V$  characteristics and impedance. *J Appl Phys*, 1985, 58: 1562
- [13] Hall H P, Awaah M A, Das K. Deep-level dominated rectifying contacts for n-type GaN films. *Phys Status Solidi A*, 2004, 201: 522
- [14] Hoffman R L, Wagner J F, Jayaraj M K, et al. Electrical characterization of transparent p-i-n heterojunction diodes. *J Appl Phys*, 2001, 90: 5763
- [15] Lampert M A, Mark P. *Current injection in solids*. New York: Academic, 1970

## Electrical Transport Properties of ZnO/p-Si Heterostructure\*

Gu Qilin<sup>1,†</sup>, Chen Xudong<sup>1</sup>, Ling Zhicong<sup>1</sup>, Mei Yongfeng<sup>2</sup>, Fu Jinyu<sup>2</sup>,  
Xiao Jiju<sup>2</sup>, and Zhu Jianhao<sup>2</sup>

(1 Department of Physics, Hong Kong University, Hong Kong, China)

(2 Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China)

**Abstract:** Rectifying undoped and nitrogen-doped ZnO/p-Si heterojunctions are fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition. The undoped and nitrogen-doped ZnO films are n type ( $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) and highly resistive (resistivity  $\sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ), respectively. While forward biasing the undoped-ZnO/p-Si, the current follows ohmic behavior if the applied bias is larger than  $\sim 0.4 \text{ V}$ . However, for the nitrogen-doped-ZnO/p-Si sample, the current is ohmic for  $V_{\text{forward}} < 1.0 \text{ V}$  and then transits to  $J \sim V^2$  for  $V_{\text{forward}} > 2.5 \text{ V}$ . The transport properties of the undoped-ZnO/p-Si and the N-doped-ZnO/p-Si diodes are explained in terms of the Anderson model and the space charge limited current model, respectively.

**Key words:** PIII & D; ZnO/p-Si heterojunctions; Anderson model; space charge limited current model; current transport  
**PACC:** 7360L; 7340L

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0149-04

\* Project supported by the Hong Kong Research Grants Council (No. 7032104)

† Corresponding author. Email: gump423@gmail.com

Received 12 December 2006, revised manuscript received 21 December 2006