

以铝作过渡层的 c 轴取向 Si 基 ZnO 晶体薄膜的生长及其肖特基二极管的研制*

李 蓓 叶志镇 黄靖云 袁国栋 张海燕 赵炳辉

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 利用直流反应磁控溅射方法在金属 Al 过渡层上沉积了 Si 基 ZnO 晶体薄膜, 并利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和扩展电阻测试仪对 ZnO 薄膜的晶体质量和电学性能进行了分析。结果表明, ZnO 薄膜具有高度的 c 轴取向, 样品表明光洁、平整, 薄膜与衬底之间有清晰的过渡区。在此 ZnO 薄膜上成功地制备了肖特基二极管的原型器件, 室温下的 $I-V$ 测试结果表明该 Au/ZnO/Al 肖特基二极管具有明显的整流特性。

关键词: ZnO 薄膜; 磁控溅射; 肖特基势垒; $I-V$ 特性

PACC: 6855; 7865; 8115C

中图分类号: TN 304.2⁺ 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)01-0064-05

1 引言

肖特基二极管是多子器件, 可以不受少子存储效应的影响实现正反向之间的高速转换, 高频肖特基二极管可广泛地应用于微波混频、检波及高速开关电路等领域。决定肖特基二极管性能的一个重要因素是串联电阻, 有效降低串联电阻有助于实现肖特基二极管的高频应用。肖特基二极管的串联电阻主要由两部分组成^[1], 一是半导体衬底的电阻, 二是外延层中非耗尽区的电阻。我们提出的 ZnO 肖特基二极管的结构充分考虑了这两点, 做到了将串联电阻降到最低的程度。首先选用金属 Al 作为 ZnO 薄膜的生长基底, 而不是将欧姆电极制备在衬底(通常为 Si 衬底)的背面, 避免了由衬底带来的附加电阻。关于 ZnO 或者其多元合金薄膜制备的研究论文很多^[2-5], 衬底材料的选择大多为 Si、玻璃、蓝宝石等, 本文选择金属做 ZnO 的直接沉积衬底尚属首次。同时 Al 也是与 ZnO 接触的欧姆电极; 其次将 ZnO 薄膜的厚度控制在亚微米数量级。理论计算表明 ZnO

薄膜的厚度小于 ZnO 耗尽层的宽度, 使之全部处在耗尽区内, 非耗尽区电阻的影响便可忽略不计。所以本文肖特基二极管的串联电阻得到了有效的降低, 而不是仅仅靠提高 ZnO 薄膜的掺杂浓度实现串联电阻的减小。因为肖特基二极管的截止频率是由串联电阻和结电容共同决定的(与两者的乘积成反比),一味地提高掺杂浓度会使结电容增大, 不利于实现高频响应。

目前制作肖特基二极管最常用的半导体材料有 Si、SiC 和金刚石等^[6-8], 但 Si 器件在高温下其性能会退化, 而且很难应用于高频领域, 抗辐射性较差, 这些不能仅靠器件的工作原理和结构设计来改善。而 SiC 和金刚石价格昂贵, 且工艺复杂。相比之下, 宽禁带半导体材料 ZnO(室温下禁带宽度为 3.2 eV)可以在高温、高辐射的环境下工作, 而且价格低廉, 如果同时可以实现高频应用, 那么它的应用前景无疑是十分广阔的。所以 ZnO 肖特基二极管的研制是有其现实意义的。ZnO 肖特基接触方面的研究曾有过相关报道^[9-11], 但是用 ZnO 薄膜做电子器件, 尤其是制作肖特基二极管的研究目前还未见报道。

* 国家自然科学基金(批准号: 90201038), 国家重点基础研究专项经费(批准号: G20000683)及教育部博士点基金资助项目

李 蓓 女, 硕士研究生, 从事 ZnO 薄膜材料生长及原型器件的研究。

叶志镇 男, 教授, 从事半导体薄膜材料及器件研究。

2003-01-25 收到, 2003-05-01 定稿

© 2004 中国电子学会

2 实验

ZnO 肖特基二极管原型器件的结构如图 1 所示。将肖特基接触电极与欧姆接触电极分别置于 ZnO 薄膜的两侧, 是出于简化制备工艺并提高原型器件性能的一种考虑。它既克服了将欧姆电极和肖特基电极做在有源层同侧导致的有源层横向电阻过大, 又避免了将欧姆电极和肖特基电极做在有源层和衬底的两侧带来的衬底电阻过大, 这两种情况都会制约肖特基二极管的响应速度。

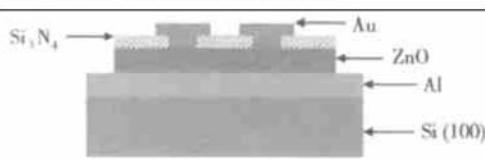


图 1 ZnO 肖特基二极管原型器件剖面图

Fig. 1 Cross profile of ZnO prototype Schottky barrier diode

首先用热蒸发方法在 Si 衬底上淀积一层 Al 膜, 它既是 ZnO 薄膜的生长基底, 也是作为与 ZnO 形成欧姆接触的电极, 膜厚约 $0.3\mu\text{m}$; 此后在 Al 上采用直流反应磁控溅射方法制备 ZnO 薄膜。溅射前对 Al/Si 衬底用去离子水、丙酮进行超声清洗, 然后以高纯氮气吹干。磁控溅射生长 ZnO 薄膜的设备见文献[12], 溅射靶材为纯度 99.999% 的锌靶, 靶材距衬底约 5cm。反应沉积过程以氩气、氧气分别作为溅射气体和反应气体, 两者的流量比设定为 1:4, 机械泵和扩散泵组成的二级抽气系统使本底真空度达到 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 溅射过程中的衬底温度为 450°C , 溅射气压为 4Pa。此后采用射频溅射和离子刻蚀技术在 ZnO 上制备窗口直径为 $100\mu\text{m}$ 的 Si_3N_4 保护层, 最后依次采用射频溅射和对准光刻工艺获得 Au 的肖特基接触图形。

采用 X 射线衍射(XRD, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1542\text{nm}$))、扫描电子显微镜(SEM) 和 SSM 350 扩展电阻测试(SRP) 对 ZnO 薄膜的晶体质量和界面性能进行了测试分析。利用半导体参数测试仪分析了 ZnO SBD 原型器件的 I-V 特性。

3 结果与分析

图 2 为 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图。图中 $2\theta =$

34.33° 处为 $\text{ZnO}(0002)$ 峰, 半高宽为 0.52° , 晶粒大小为 81.07nm 。图中并未出现 ZnO 其他相的偏析, 表明 ZnO 薄膜具有高度的 c 轴取向。由于 ZnO 薄膜很薄, 约为 $0.4\mu\text{m}$, 所以在 XRD 测试中也出现了作为 ZnO 基底的 $\text{Al}(111)$ 和 $\text{Al}(100)$ 的衍射峰, 分别位于 $2\theta = 38.7^\circ$ 和 $2\theta = 44.9^\circ$ 处。

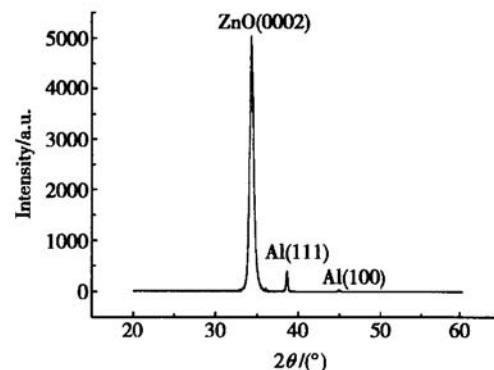


图 2 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction of ZnO thin film on Al/Si

图 3 是 ZnO/Al/Si 三层结构的横断面照片, 图中三层结构清晰可见, 较透明的一层是 ZnO 薄膜, 半透明部分为 Al 膜, 不透明的为 Si 衬底。图 4 为 ZnO 薄膜表面的 SEM 照片, 可以看出 ZnO 薄膜的表面十分光洁、平整。



图 3 ZnO/Al/Si 的截面扫描电镜图 I 为 Si 衬底, II 为 Al 过渡层, III 为 ZnO 薄膜。

Fig. 3 Cross profile of scanning electron microscope of ZnO thin films on Al/Si I for Si substrate, II for Al transitional film, III for ZnO thin film

图 5 是 ZnO/Al/Si 的 SSM 350 扩展电阻测试谱。图中的测试点代表样品的载流子浓度, 从图上可知 ZnO 的载流子浓度约 $1.8 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$, 霍尔测试仪证实了这一测试结果, 并显示 ZnO 薄膜的导电类型为 n 型, ZnO 薄膜厚度为 $0.4\mu\text{m}$, Al 的厚度为

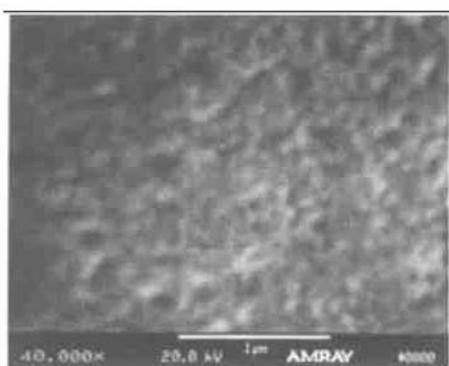


图 4 ZnO 薄膜表面的扫描电镜图

Fig. 4 Surface profile of scanning electron microscope of ZnO thin film

$0.35\mu\text{m}$, 而且可以看到 ZnO 与 Al 的界面过渡区陡峭, 说明 ZnO 沉积过程中并未造成 Al 向 ZnO 层的严重扩散, 这主要得益于磁控溅射可实现 ZnO 的低温生长.

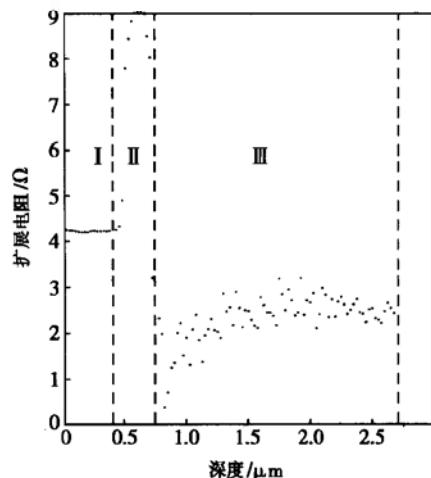


图 5 ZnO/Al/Si 的扩展电阻测试结果 I 为 ZnO 薄膜, II 为 Al 过渡层, III 为 Si 衬底.

Fig. 5 Spreading resistance profile of ZnO/Al/Si I for ZnO thin film, II for Al transitional film, III for Si substrate

Au/ZnO/Al SBD 的 $I-V$ 曲线如图 6 所示. 从图中可以看出该肖特基二极管具有明显的整流特性, 反向饱和电流约为 10V (取反向电流为 $10\mu\text{A}$).

在考虑串联电阻影响时, 二极管的电流-电压关系可由(1)式表示^[13].

$$I = I_s \exp \left[\frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right] \left[1 - \exp \left[- \frac{q(V - IR_s)}{kT} \right] \right] \quad (1)$$

式中 V 为外加电压; k 为玻尔兹曼常数; q 为电子

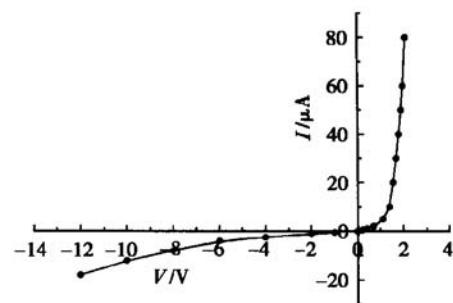
图 6 ZnO 肖特基二极管的 $I-V$ 特性

Fig. 6 $I-V$ characteristics of ZnO Schottky barrier diode

电荷; n 为二极管理想因子; T 为工作温度; R_s 为串联电阻; I_s 为反向饱和电流. 当测量电压大于 $3kT/q$ 时, 公式(1)可简化为:

$$I = I_s \exp \left[\frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right] \quad (2)$$

金属与半导体接触零偏压下的耗尽层宽度可由以下公式给出^[14]:

$$W = \left[\frac{2\epsilon_s}{qN_d} |V_d| \right]^{\frac{1}{2}}$$

针对本文 ZnO 薄膜, 取 $N_d = 1.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\epsilon_s = 7.9\epsilon_0$, V_d 取理论值, 即 ZnO 与 Au 的功函数差, 得到本文 ZnO 薄膜的耗尽层宽度为 $0.46\mu\text{m}$, 而 ZnO 薄膜厚度为 $0.4\mu\text{m}$, 小于其耗尽层宽度, 如上所述可以忽略串联电阻的影响, 于是公式(2)又可简化为:

$$I = I_s \exp \left[\frac{qV}{nkT} \right] \quad (3)$$

根据公式(3)对图 6 ZnO 肖特基二极管的 $I-V$ 曲线进行拟合得到肖特基二极管的理想因子最优值为 1.9, 这一结果已经可以与由成熟工艺制备的 Si 材料 SBD 器件相比. 本文是第一个以金属 Al 做过渡层, 用 Si 基 ZnO 晶体薄膜研制出的肖特基二极管, 这对于未经生长参数和制备工艺优化的 SBD 原型器件来说是令人满意的结果. 因为目前 ZnO 的材料研究与器件制备工艺尚处于探索阶段, 进一步地改进工作(包括材料生长条件、器件工艺和测试技术等)会使 ZnO SBD 器件的性能得到更大的改善. 根据公式(3)可以算出零偏压下 Au 和 ZnO 接触的肖特基势垒高度 V_d 为 0.43eV , ZnO 的功函数 ϕ_{ZnO} 为 $\phi_{\text{Au}} - V_d = 4.67\text{eV}$, 与文献[15]报道的 4.5eV 基本上吻合, 差别主要来自于 ZnO 薄膜中载流子浓度的不同和具体制备工艺的不同.

4 结论

利用直流磁控反应溅射的方法在Al/Si衬底上生长了具有c轴高度择优取向的ZnO薄膜, 薄膜厚度为 $0.4\mu\text{m}$ 、载流子浓度为 $1.8\times10^{15}\text{cm}^{-3}$ 。采用 Si_3N_4 作为保护层, Au作为肖特基电极, 在ZnO薄膜上成功地制备了肖特基二极管的原型器件, $I-V$ 测试结果表明该器件具有明显的整流特性, 理想因子为1.9, Au与ZnO接触的势垒高度为0.43eV, 反向击穿电压约10V。

参考文献

- [1] Kelley W M, Wrixon G T. Optimization of Schottky barrier diodes for low-noise, low-conversion operation at near millimeter-wave wavelength. *Infrared and Millimeter Waves*, 1980, 3: 77
- [2] Ye Zhizhen, Chen Hanhong, Liu Rong, et al. Structure and PL spectrum of ZnO films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22: 1015 (in Chinese) [叶志镇, 陈汉鸿, 刘榕, 等. 直流磁控溅射ZnO薄膜的结构和室温PL谱. 半导体学报, 2001, 22: 1015]
- [3] Song Dengyuan, Wang Yongqing, Sun Rongxia, et al. Effect of Ar pressure on properties of ZnO : Al films prepared by RF magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23: 1078 (in Chinese) [宋登元, 王永青, 孙荣霞, 等. Ar气压对射频磁控溅射铝掺杂ZnO薄膜特性的影响. 半导体学报, 2002, 23: 1078]
- [4] Zou Lu, Ye Zhizhen, Huang Jingyun, et al. Growth of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ films by pulsed laser deposition. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23: 1291 (in Chinese) [邹璐, 叶志镇, 黄婧云, 等. 脉冲激光沉积法生长 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜. 半导体学报, 2002, 23: 1291]
- [5] Yang Chengxing, Ji Zhenguo, Liu Kun, et al. Electrical and optical properties of zinc oxide films prepared by pyrolysis of zinc acetate. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23: 1088 (in Chinese) [杨成兴, 季振国, 刘坤, 等. 物化热解法制备ZnO薄膜及其光电性能. 半导体学报, 2002, 23: 1088]
- [6] Huang Fengjung, Kenneth O. A Schottky diode clamped merged drain CMOS structure. *Solid State Electron*, 2002, 46 (9): 1251
- [7] Badila M, Brezeanu G, Millan J, et al. Silicon carbide Schottky and Ohmic contact process dependence. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(3~6): 1258
- [8] Huang B R, Ke W C, Hsu J F, et al. Successive current-voltage measurements of a thick isolated diamond film. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 72(2): 214
- [9] Liang S, Sheng H, Liu Y, et al. ZnO Schottky ultraviolet photodetectors. *J Cryst Growth*, 2001, 225(2~4): 110
- [10] Inumpudi A, Iliadis A A, Krishnamoorthy S, et al. Pt-Ga Ohmic contacts to n-ZnO using focused ion beams. *Solid-State Electron*, 2002, 46: 1665
- [11] Iliadis A A, Vispute R D, Venkatesan T, et al. Ohmic metalization technology for wide band-gap semiconductors. *Thin Solid Films*, 2002, 420/421: 478
- [12] Li Jianguang, Ye Zhizhen, Zhao Binghui, et al. Preparation and characterization of high-quality ZnO film on silicon by DC reactive magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1996, 17(11): 877 (in Chinese) [李剑光, 叶志镇, 赵炳辉, 等. 硅基上直流反应磁控溅射沉积优质ZnO薄膜及其性能研究. 半导体学报, 1996, 17(11): 877]
- [13] Rhoderick E H. Metal-semiconductor contacts. Second edition. Oxford University Press, 1988
- [14] Tyagi M S. Metal-semiconductor Schottky barrier junctions and their applications. New York: Plenum Press, 1984
- [15] Sundaram K B, Khan A. Workfunction determination of zinc oxide films. *Proceedings of the IEEE*, 1996: 674

Growth of *c*-Axis Oriented Si-Based ZnO Films Using Al as Transitional Films and Fabrication of Its Schottky Diodes^{*}

Li Bei, Ye Zhizhen, Huang Jingyun, Yuan Guodong, Zhang Haiyan and Zhao Binghui

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: ZnO crystal film is synthesized successfully on Al transitional film supported by Si substrate by DC reactive magnetron sputtering. X-ray diffraction, scanning electron microscope, and spreading resistance profile are used to investigate the crystal quality and the electric performance of ZnO thin film. Result indicates that ZnO thin film is well *c*-axis oriented and the surface of ZnO is very clean and smooth. There is a clear transitional region between ZnO and Al film. Prototype Schottky barrier diode is fabricated using the ZnO thin film. *I*-*V* measurement at RT shows that Au/ZnO/Al SBD has an obvious rectifying performance, which has not been reported.

Key words: ZnO thin films; reactive magnetron sputtering; Schottky barrier; *I*-*V* characteristics

PACC: 6855; 7865; 8115

Article ID: 0253-4177(2004)01-0064-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 90201038), Special Funds for Major State Basic Research Project (No. G20000683), Doctoral Program Foundation of China Education Ministry

Li Bei female, master. She is engaged in the research on ZnO thin film deposition and its device fabrication.

Ye Zhizhen male, professor. He is engaged in the research on semiconductor material growth and device fabrication.

Received 25 January 2003, revised manuscript received 1 May 2003

© 2004 The Chinese Institute of Electronics