

用射频偏压溅射制备的具有快速 紫外光响应的 ZnO 薄膜

张德恒

(山东大学电子工程系 济南 250100)

D. E. Brodie

(Department of Physics, University of Waterloo)

摘要 用射频偏压溅射在较高氧压下沉积的六角密排结构的 C 轴平行于衬底的混合晶向结构的多晶 ZnO 薄膜,对紫外光的照射有较快的光响应.在此 ZnO 膜上再沉积一层氮掺杂的 ZnO 膜,可使其光响应得以大大改善.

PACC: 7865

1 引言

寻求宽禁带的半导体材料对某些技术上的应用是很有意义的(例如可用作紫外光阀). ZnO 为一可供选择的材料. ZnO 的光响应很早就被研究^[1,2]. 其光响应主要来源于光照时被吸附在表面的氧原子的光脱附和光关闭后氧的再吸附^[3-5]. 此过程是一个很缓慢的物理过程,使 ZnO 的光响应变得非常缓慢. 要想把 ZnO 转变为实用的光电导材料,必须稳定其表面结构以阻止或减少氧的吸附和光照时氧的脱附.

近些年来,对各种方法制备的 ZnO 薄膜的性质进行了大量的研究,但对其光响应特性研究甚少,所报道的光电导很微弱,而且响应时间也很长^[6,7]. 本文在我们以前对 ZnO 膜光响应研究的基础上^[8,9],报道了用射频偏压溅射沉积的 ZnO 膜的光响应特性,特别报道了表面层进行氮掺杂后其光响应的改善情况. 所得到 ZnO 膜的光响应特性显著地好于以往所报道的结果.

2 实验

关于此种 ZnO 膜的制造过程我们已经报道过^[10,11],该膜是通过射频溅射被制备到

张德恒 男,1946 年生,加拿大滑铁卢大学博士,副教授,从事半导体材料的研究
D. E. Brodie, Professor at University of Waterloo
1994 年 4 月 19 日收到初稿,1994 年 8 月 15 日收到修改稿

Corning 7059 玻璃衬底上. 一个直径为 10cm 的高纯 ZnO 靶作为溅射的源材料. 溅射系统的基础压强为 1.33×10^{-5} Pa. 纯度为 99.999% 的氧气和氩气作为溅射气体. 样品是在偏压溅射下沉积的. 可控参数系统地变化以得到高质量的薄膜(高可见光透明度, 低电导率, 高紫外光响应). 实验发现较高氧分压对制备强光响应的材料是有利的. 所用的溅射气体的分压是 $P_{O_2} = 2.66$ Pa, $P_{Ar} = 3.46$ Pa. 其它参数是: 靶与衬底之间的距离为 5cm, 输入功率为 300W, 靶与衬底的直流偏压分别是 -120V 和 10V, 在此条件下膜的沉积速率为 8—10nm/min.

膜的光学性质是用 DMS-200 双光束分光计来测量的, 薄膜的结构性质是用 D500X 射线衍射计测定的. 光响应的测量是用一个 DE-4 型水银灯作为光源, 此光源在样品上产生 4×10^{16} 光子/cm²/s 辐射.

3 结果和讨论

在上述条件下用偏压溅射方法沉积的 ZnO 膜具有好的透明度. 对于 500nm 厚的 ZnO 膜, 在 400—800nm 的波长范围内, 其透射率可超过 90%. 其光学带隙为 3.20 ± 0.03 eV.

在紫外光照射下, 所有产生强光响应的 ZnO 膜具有混合的晶体结构. 在其 X 射线衍射谱上(100)峰和(110)峰占主导地位, 其(002)峰要么很小, 要么完全消失. 此类样品其晶粒的生长方向是六角密排的 C 轴平行于玻璃衬底.

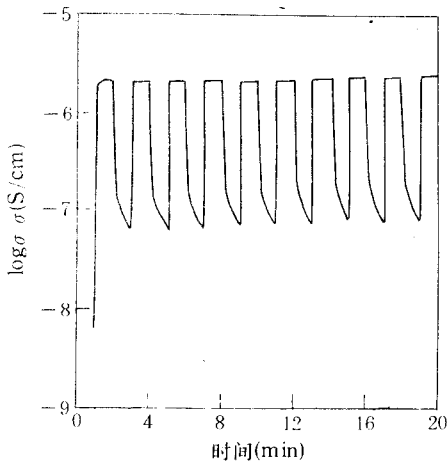


图 1 一个新制备的 ZnO 样品在一分钟
间隙紫外光脉冲照射下的光响应

图 1 给出一个新制备的 ZnO 样品在一分钟间隙紫外光脉冲照射下的光响应. 在小于 4 秒的时间内其光电导可升至最大值, 在稳定的紫外光照射下, 其光电导近于维持不变, 但其衰减速度远小于上升速度. 与以往的报道相比, 此样品的光响应仍属最快的(报道过的 ZnO 光响应曲线上升时间通常为数十分钟, 衰减时间为数小时). 此光响应由两部分组成, 快速光响应与 ZnO 中锌的正离子分解相联系, $Zn^+ = Zn^{++} + e^{-[1]}$, 而慢速光响应则是由光照时被吸附氧原子的光脱附和光关闭后氧的重新化学吸附所决定的^[3-5]. 从图 1 所示的光响应曲线看, 在适当的沉积条件下, 快速光响应可以占主导地位.

为进一步改善 ZnO 膜的光响应, 在完成了 ZnO 膜的沉积后, 高纯的氮气被引入到溅射系统中, 在 ZnO 膜上再沉积一层 ZnO:N_x 膜. 我们是用两种方法来沉积这层 ZnO:N_x 膜的: (1) 在完成 ZnO 膜的沉积后, 引进分压为 0.665Pa 的高纯氮气与原存在于溅射系统中的 Ar, O₂ 混合, 用此混和气体作为反应溅射气体, 再溅射 ZnO 靶 5 分钟. (2) 完成上述沉积过程后, 抽出溅射系统中的混合气体, 将分压为 1.596Pa 的 N₂ 的引入系统, 仅用纯 N₂ 作为反应溅射气体再溅射 ZnO 靶 5 分钟.

在 ZnO 表面进行氮掺杂后, 在可见光范围内其透明度仍旧是好的, 与没有表面掺杂的

ZnO 膜相比,其透射光谱没有大的变化,但其光响应得以大大改善.图 2 给出了用第一种方法进行表面氮掺杂后的 ZnO 膜在一分钟间隔的紫外光照射下的光响应.与图 1 所示的没有表面氮掺杂膜的光响应相比,上升和衰减的时间都减少了,特别是衰减时间从数分钟减少到数秒钟.

当 ZnO 膜的表面层用第二种方法进行氮掺杂后,其表面氮的含量有所增加,其光响应特性得到进一步改善.图 3 所示的是这种膜对于一分钟间隔紫外光脉冲的光响应.虽然实际的光响应时间没有测出,但是无论上升时间和衰减时间都小于 4 秒钟,这种 ZnO 膜似乎是较好的光电导材料.

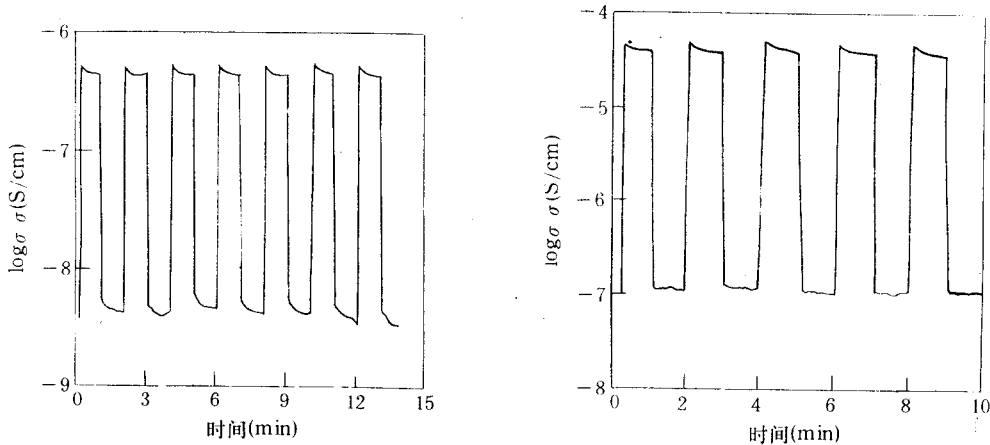


图 2 用第一种方法进行表面氮掺杂后的 ZnO 膜的光响应 图 3 用第二种方法进行表面氮掺杂的 ZnO 膜的光响应

为了研究表面掺杂层的性质,我们用 1.596Pa 压强的纯氮作溅射气体沉积出厚度约为 300nm 的 ZnO:N_x 膜,此膜的颜色略呈黄色.在 400—800nm 波长范围内其平均透射率约为 80%,并且其短波透射率大大小于长波透射率.ZnO:N_x 膜的光学带隙为 $3.29 \pm 0.03\text{eV}$,略大于纯 ZnO 膜的光学带隙 ($3.20 \pm 0.03\text{eV}$),此膜的暗电导率小于 10^{-9}S/cm ,比纯 ZnO 膜的暗电导率小.在紫外光照射下此 ZnO:N_x 膜的光电导很小.ZnO 膜外表面氮掺杂层的厚度很小(几十 nm).当测量表面氮掺杂 ZnO 膜的光电导时,忽略表面氮掺杂层的影响不会引起大的误差.

ZnO 膜的表面氮掺杂后,其光电导得以改善的原因可解释如下:在表面掺杂层中,N 作为受主杂质其原子可以填充存在于 ZnO 中氧空位,并且可以从导带中接收过剩电子.这将使 ZnO 材料更近于类本征型,从而减少薄膜的暗电导.另外氮的较强的键合作用可以改变 ZnO 膜的表面结构,使其变得更加稳定.

两种表面氮掺杂的 ZnO 膜,在紫外光的长时间照射下,其光电导逐渐减小.此过程可以延续很长时间.此种光电导不稳定性也在某些其它宽禁带材料中发现,通常解释为由光生缺陷造成.

4 结论

在较高氧压下用偏压溅射方法沉积的多晶 ZnO 膜,其晶粒的方向是六角密排的 C 轴平

行于衬底. 此种晶体结构的 ZnO 膜有较大的光响应, 光响应的时间也比以往所报道的小. 此种 ZnO 膜的表面进行氮掺杂后, 其光响应可进一步得到改善. 其光电导与暗导之比大于 100. 光电导的改善可归因于氮作为受主杂质减少膜的暗电导, 稳定薄膜的表面结构.

参 考 文 献

- [1] E. Mollwo, Photoconductivity Conference, eds. R. G. Breckenridge, B. R. Russel and E. E. Hahn, John Wiley and Sons, Inc., N. Y. 1954, 509.
- [2] P. H. Miller, Photoconductivity Conference, eds. R. G. Breckenridge, B. R. Russel and E. E. Hahn, John Wiley and Sons, Inc., N. Y. 1954, 287.
- [3] W. H. Hirschwald, Acc. Chem. Res., 1985, **18**:228.
- [4] A. Many, CRC Crit. Rev. Solid State Sci., May, 1974, 515.
- [5] D. Eger, Y. Goldstein and A. Many, RCA Review, 1975, **36**:508.
- [6] T. L. Tansley and D. F. Neely, Thin Solid Films, 1984, **121**:95.
- [7] M. Ristov, G. J. Sinadinovski, I. Grozdanov *et al.*, Thin Solid Films, 1987, **149**:65.
- [8] D. H. Zhang and D. E. Brodie, Thin Solid Films, 1992, **213**:109.
- [9] D. H. Zhang and D. E. Brodie, Thin Solid Films, 1994, **238**:95.
- [10] D. H. Zhang and D. E. Brodie, Thin Solid Films, in press.
- [11] D. H. Zhang and D. E. Brodie, submitted to Thin Solid Films.

Fast Photoresponse ZnO Films Deposited by rf Bias Sputtering

Zhang Deheng

(Department of Electronic Engineering, Shandong University, Jinan, 250100)

D. E. Brodie

(Department of Physics, University of Waterloo, Waterloo, Ont., Canada, N2L 3G1)

Received 19 April 1994, revised manuscript received 15 August 1994

Abstract Hexagonal ZnO films with c-axis parallel to the substrate deposited by rf bias sputtering have relative stable surface structures and hence, the photoresponses of the films are relative fast. After another layer of ZnO doped with nitrogen is deposited on the surface of these ZnO films, the photoresponses are significantly improved.

PACC: 7865