

## PLD 法制备 ZnO/Si 异质结的 I-V 特性研究 \*

夏 雨, 梁 齐, 梁 金

(合肥工业大学 电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009)

**摘 要:**用脉冲激光沉积法分别在不同电阻率的 p 型和 n 型 Si(100)衬底上制备了不掺杂 ZnO 薄膜,相应制成 n-ZnO/p-Si 和 n-ZnO/n-Si 异质结器件。利用 X 射线衍射和原子力显微镜对 ZnO 薄膜进行的结构和形貌测试表明,薄膜结晶情况良好,具有高度的 c 轴择优取向,表面颗粒大小、分布均匀。对器件的 I-V 特性测试表明,在无光条件下,制备的 n-ZnO/p-Si 异质结漏电流很低,而 n-ZnO/n-Si 同型异质结漏电流要稍大一些;随衬底电阻率的增大,上述器件的阈值电压变小;器件在光照下的漏电流明显比无光条件下的要大。

**关键词:**PLD;ZnO/Si 异质结;I-V 特性

中图分类号: O447

文献标识码:A

文章编号:1002-0322(2011)05-0078-04

### I-V characteristics of ZnO/Si heterojunctions fabricated by pulsed laser deposition

XIA Yu, LIANG Qi, LIANG Jin

(School of Electronic Science and Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Un-doped ZnO films were prepared respectively on p-Si(100) and n-Si(100) substrates with different resistivity by pulsed laser deposition (PLD), then the n-ZnO/p-Si and n-ZnO/n-Si heterojunctions were accordingly fabricated. The structure and morphology of ZnO films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscope (AFM). The results show that the films crystallize well with high c-axis orientation, and the size and distribution of grains on the surface are uniform. The I-V characteristics of the devices show that the leakage current of the n-ZnO/p-Si heterojunctions is very low under dark condition, by contrast, the leakage current of the n-ZnO/n-Si heterojunctions is larger under the same condition; with the increase of substrate resistivity, the device threshold voltage becomes smaller, and the leakage current is significantly larger under illumination than dark conditions.

**Key words:** PLD; ZnO/Si heterojunction; I-V characteristics

ZnO 是一种直接带隙宽禁带半导体材料,其禁带宽度约为 3.3 eV,激子结合能高达 60 meV,因而具有广泛的应用前景,例如在气体传感器<sup>[1]</sup>、太阳能电池<sup>[2]</sup>、紫外光电探测<sup>[3,13]</sup>及发光二极管(LED)<sup>[4,8]</sup>等许多领域。目前制备 ZnO 薄膜的方法有多种,包括分子束外延(MBE)<sup>[5]</sup>、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)<sup>[4,6,7]</sup>、原子层外延生长(ALE)<sup>[8]</sup>脉冲激光沉积(PLD)<sup>[9]</sup>。其中,由于脉冲激光沉积法沉积氧化物等复杂组份薄膜的过程中能够保持靶材和薄膜成分的一致性,因而成膜特性很好<sup>[9-12]</sup>。

国外对于 ZnO/Si 异质结器件的光电特性的研究较多<sup>[13]</sup>,但还未见有关衬底材料的电阻率不同对于器件性能影响的研究讨论。目前国内关于 ZnO/Si 异质结的光电特性及电流-电压特性已经有了一些报道<sup>[13-16]</sup>。文献[17]采用 PLD 技术研究不同衬底材料对于 ZnO/Si 异质结的影响,但其衬底材料的晶向不同,电阻率差别也不大。

本文采用 PLD 法在相同晶向((100)方向)、不同电阻率及不同导电类型的 Si 衬底上制备 ZnO/Si 异质结。为获得好的异质结特性,在沉积 ZnO 薄膜前先沉积一层 ZnO 缓冲层。测试了 ZnO

收稿日期:2011-06-17

作者简介:夏雨(1989-),男,安徽省合肥市人,硕士生。

通讯作者:梁齐,副教授。

\* 基金项目:合肥工业大学创新实验资助项目(cxsy10220)。

薄膜样品的 XRD 谱、表面形貌以及 ZnO/Si 异质结在无光和有光情况下的 I-V 特性曲线,研究衬底不同电阻率对于器件性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

利用 PLD 法在 (100) 晶向的 Si 片上制备 ZnO 薄膜,实验中使用的 Si 衬底材料电阻率分别为 p 型 0.01~0.1 Ω/cm 和 p 型 30~40 Ω/cm 以及 n 型 0.01~0.1 Ω/cm、n 型 1~10 Ω/cm。实验前,将切割好的 Si 片,先用丙酮超声清洗 8 分钟,再用酒精超声清洗 8 min,最后用去离子水超声清洗 3 min,吹干后放入 PLD 沉积室中。为能在 Si 表面上制得高质量的 ZnO 薄膜,在 ZnO 生长成核的初始阶段,需阻止生长室中的 O<sub>2</sub> 气在 Si 表面生成非晶的 SiO<sub>2</sub> 薄膜,可以采用先生长缓冲层的方法来保护 Si 表面<sup>[18-20]</sup>,同时该方法也有利于解决晶格失配及热膨胀系数不匹配的问题。利用机械泵和分子泵对沉积室抽真空,本底真空度为 5.0×10<sup>-4</sup> Pa 时,开始给衬底加热,加热时间 20 min,当衬底温度达到 300℃ 时,开始沉积 ZnO 缓冲层。采用德国 Lamda Physik 公司的 CompexPro 102 型准分子激光器(输出波长为 248 nm,脉宽 20 ns),通过透镜将脉冲激光以 45° 聚焦在靶上,靶材为纯度为 99.99% 的 ZnO 陶瓷靶,靶基距固定为 5cm,靶材与衬底均匀速转动。沉积缓冲层的脉冲激光重复频率为 2 Hz,脉冲激光能量为 120 mJ,沉积时间为 80 s。之后,为了减少 ZnO 薄膜中的氧空位,得到接近理想化学计量比的薄膜,对衬底继续加热至 500℃ 后,充氧气至 30 Pa,脉冲激光重复频率为 5 Hz,脉冲激光能量为 150 mJ,沉积时间为 50 min。利用电子束蒸发法制备电极,在沉积好的 ZnO 薄膜上沉积 Ti 电极,在 p 型 Si 衬底上沉积 Al 电极,在 n 型 Si 衬底上沉积 Ti 电极,以制备出 ZnO/Si 异质结器件。器件结构如图 1 所示。

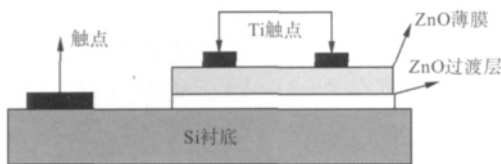


图 1 ZnO/Si 异质结器件结构

Fig.1 The structure of ZnO/Si heterojunction device

### 1.2 样品测试

使用日本理学公司的 D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪(CuKα 靶,射线源波长为

λ=0.15406 nm) 测量 ZnO 薄膜样品的 XRD 谱;使用本原纳米仪器公司的 CSPM4000 扫描探针(原子力)显微镜测试分析 ZnO 薄膜的表面形貌;使用 SB100A/2 型四探针测试仪测量薄膜样品的方块电阻 R<sub>s</sub>;使用 Keithley 4200 SCS 半导体参数测试系统测量 ZnO/Si 器件的 I-V 特性。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 ZnO 薄膜的 XRD 与表面形貌分析

图 2 是 ZnO 薄膜样品的 XRD 谱图,从图中可以看到在有 ZnO 缓冲层的情况下,样品具有一个很强的(002)衍射峰以及一个很弱的(004)衍射峰,与六方纤锌矿结构的 ZnO 薄膜特征谱线一致,说明制备的 ZnO 薄膜结晶情况良好,并具有高度的 c 轴择优取向。图 2 中的 XRD 谱中的 2θ=34.596°,略大于 ZnO 粉末晶体标准衍射峰的 2θ=34.421°(PDF 卡片号:36-1451),说明此条件下生长的 ZnO 薄膜晶格中存在一定应力,衍射峰的半高宽(FWHM)为 0.349°。利用 Bragg 方程(1)和六方晶系晶面间距公式(2):

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

其中 d<sub>hkl</sub> 为(hkl)晶面间距,n 为衍射级数。将所测的衍射峰数据代入公式计算得到 ZnO 薄膜 c 轴晶胞参数为 0.51813 nm,比 ZnO 粉末值(c<sub>0</sub>=0.52065 nm)略小,表明 ZnO 薄膜沿 c 轴方向受到应力的作用。由 ZnO 薄膜样品的(002)晶面的 XRD 测试结果,可以根据公式(3)<sup>[21,22]</sup>计算出薄膜的应力 σ。

$$\sigma = [2c_{13} - (c_{ij} + c_{12})(c_{33}/c_{13})]\varepsilon \quad (3)$$

其中 ε=(c-c<sub>0</sub>)/c<sub>0</sub> 为 ZnO 薄膜样品沿 c 轴的应变,c<sub>ij</sub> 为 ZnO 的弹性刚度系数,c<sub>ij</sub>=209.7 GPa,c<sub>12</sub>=121.1 GPa,c<sub>33</sub>=210.9 GPa,c<sub>13</sub>=105.1 GPa,代入(3)式得<sup>[21,22]</sup>:

$$\sigma = -435.6 \times 10^9 \varepsilon \quad (4)$$

经计算可得该条件下生长的 ZnO 薄膜沿 c 轴方向受到的拉应力约为 2.11×10<sup>9</sup> N/m<sup>2</sup>。

图 3 是所制备具有代表性的 ZnO 薄膜样品的原子力显微镜(Atomic Force Microscope,AFM)测试图像,结果显示,薄膜表面形貌较为均匀,颗粒大小均一,平均颗粒尺寸为 47.4 nm,表面平均粗糙度 R<sub>a</sub> 为 6.65 nm,表面方均根粗糙度 R<sub>q</sub> 为 8.35 nm。

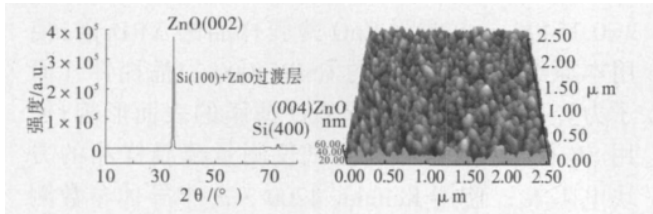


图 2

图 2 ZnO 薄膜样品的 XRD 谱

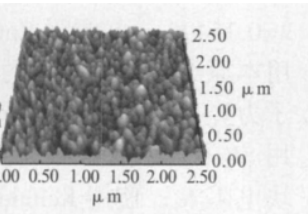


图 3

图 3 ZnO 薄膜的 AFM 图像

Fig.2 XRD pattern of ZnO film sample Fig.3 AFM image of ZnO thin film

### 2.2 ZnO/Si 器件的 I-V 特性

本实验中所涉及的 ZnO 薄膜样品的方块电阻  $R_s$  大约为  $3 \text{ k}\Omega/\square$ , 呈低阻态。我们在 ZnO 薄膜上沉积 Ti 电极, 形成较好的欧姆接触, 如图 4 所示。

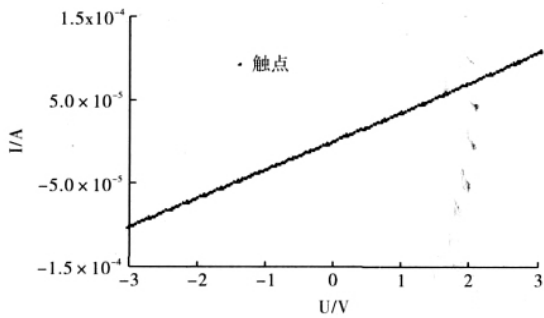
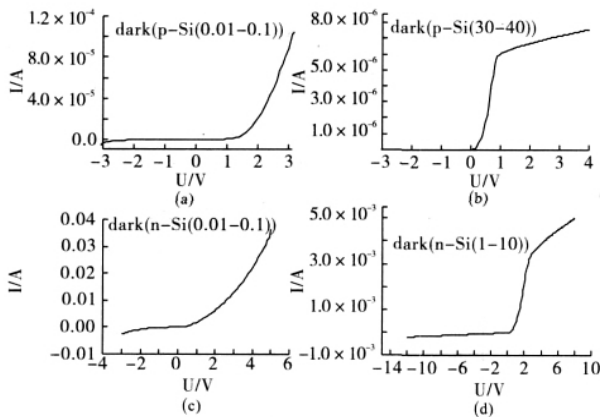


图 4 ZnO 表面 Ti 电极的欧姆接触特性

Fig.4 Ohmic contact characteristic of Ti electrode on the ZnO film surface



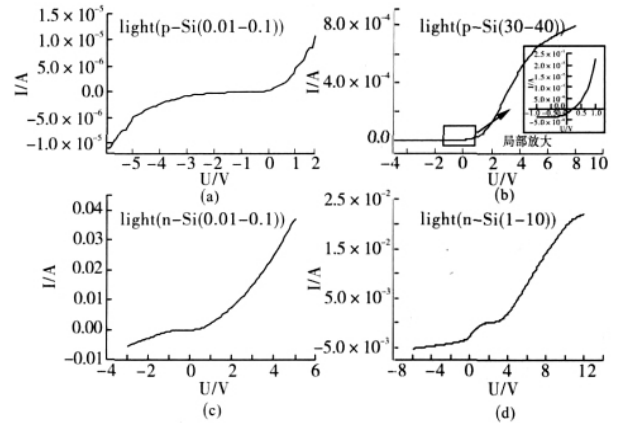
(a) n-ZnO/p-Si ( $0.01 \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ ); (b) n-ZnO/p-Si ( $30 \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 40 \Omega \cdot \text{cm}$ ); (c) n-ZnO/n-Si ( $0.01 \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ ); (d) n-ZnO/n-Si ( $1 \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 10 \Omega \cdot \text{cm}$ )

图 5 ZnO/Si 异质结在无光条件下的 I-V 特性

Fig.5 I-V characteristics of ZnO/Si heterojunctions under dark condition.

图 5 是异质结在无光条件下的 I-V 特性, 从图可见, 所制备的器件具有良好的整流特性。在无光条件下, n-ZnO/p-Si 异质结的正向开启电压与 Si 衬底的掺杂浓度有关, 掺杂浓度越高开启电压也越高(图 5(a)和(b)的开启电压分别约为 1.5 V 和 0.4 V), 对于 n-ZnO/n-Si 异质结也有类似结论。此外, 无论是 n-Si 或是 p-Si 衬底, 当 Si 电阻率比较大时(如图 5(b)、(d)所示), 器件的

正向电流—电压(I-V)曲线可以分为两部分:指数区和直线区。直线区可能是串联电阻效应占主导地位引起的<sup>[14,23]</sup>, 而指数区说明小电压下外加电压主要降落在空间电荷区。而 n-ZnO/n-Si 器件的反向电流比 n-ZnO/p-Si 要大, 这可能是 n-ZnO 与 n-Si 价带差值比 n-ZnO 与 p-Si 要小的缘故。



(a) n-ZnO/p-Si ( $0.01 \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ ); (b) n-ZnO/p-Si ( $30 \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 40 \Omega \cdot \text{cm}$ ); (c) n-ZnO/n-Si ( $0.01 \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ ); (d) n-ZnO/n-Si ( $1 \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 10 \Omega \cdot \text{cm}$ )

图 6 在光照条件下 ZnO/Si 异质结的 I-V 特性

Fig.6 I-V characteristics of ZnO/Si heterojunctions under illumination

当我们用功率为  $0.35 \text{ mW}/\text{cm}^2$  的白光光源照射器件后, 测得的 I-V 特性如图 6 所示。通过与图 5 对应的 I-V 特性比较可得, 器件的开启电压没有明显变化, 但是在光照下产生串联电阻效应的起始电压明显比在无光条件下要大, 反向电流也都明显比无光条件下的反向电流要大, 这说明器件都有良好的光电响应, 而且 Si 衬底电阻率越大, 光电响应越明显。由图 6 (b) 中可见 n-ZnO/p-Si 异质结具有一定的光伏效应。还发现 Si 衬底电阻率越大, 正向  $\ln I$ -V 的斜率越大。

### 3 结论

在电阻率不同的 p-Si(100)和 n-Si(100)衬底上用脉冲激光沉积法制备了 ZnO 薄膜, 测试了 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱和表面形貌。从 XRD 谱中可以看到在  $34.5^\circ$  附近得到了半高宽约为  $0.35^\circ$  的很强的 ZnO(002)衍射峰, 说明 ZnO 薄膜具有高度的 c 轴择优取向。从原子力显微镜图像中观察到 ZnO 薄膜表面形貌比较均匀。测试了 ZnO/Si 器件的 I-V 特性, 发现 n-ZnO/p-Si 和 n-ZnO/n-Si 器件的阈值电压均随 Si 衬底的电阻率的增加而降低, 且光照下器件的漏电流明显大

于黑暗条件下的漏电流,同时光照使器件的串联电阻效应出现的起始电压比无光条件下的更大,即 I-V 特性的指数区范围变大。此外光照下的 n-ZnO/p-Si 异质结器件的 I-V 曲线表明其具有一定的光伏效应。

### 参考文献

- [1] ZHOU X Y, XUE Q Z, CHEN H J *et al.* Current-voltage characteristics and ethanol gas sensing properties of ZnO thin film/Si heterojunction at room temperature[J]. *Phys. E.*, 2010, 42: 2021-2025.
- [2] Baik D B, Cho S M. Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 354: 227-231.
- [3] 段理,林碧霞,傅竹西,等. ZnO/p-Si 异质结的光电转换特性[J]. *半导体学报*, 2005, 26(10): 1963-1967
- [4] LI X P, Zhang B L, Dong X *et al.* Room temperature electroluminescence from ZnO/Si heterojunction devices grown by metal-organic chemical vapor deposition[J]. *J. of Luminescence*, 2009, 129: 86-89.
- [5] KO H J, CHEN Y H, ZHU Z *et al.* Photoluminescence properties of ZnO epilayers grown on CaF<sub>2</sub> (111) by plasma assisted molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76: 1905-1907.
- [6] Roth A P, Williams D F. Semiconducting Zinc Oxide Films Prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition from diethyl Zinc [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128: 2684-2686.
- [7] Park W I, Yi G C. Photoluminescent properties of ZnO thin films grown on SiO<sub>2</sub>/Si (100) by metal-organic chemical vapor deposition [J]. *J. Electron. Mater.*, 2001, 30: 32-47.
- [8] Tang Z K, Wong G K L, Yu P *et al.* Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72: 3270-3272.
- [9] Villanueva Y Y, Liu D R, Cheng P T *et al.* Pulsed laser deposition of zinc oxide [J]. *Thin Solid Films.*, 2006, 501: 366-369.
- [10] Pandis C, Brilis N, Tsamakis D *et al.* Role of low O<sub>2</sub> pressure and growth temperature on electrical transport of PLD grown ZnO thin films on Si substrates [J]. *Solid. State. Electronics.*, 2006, 50: 1119-1123.
- [11] LIU M, WEI X Q, ZHANG Z G *et al.* Effect of temperature on pulsed laser deposition of ZnO films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252: 4321-4326.
- [12] ZHAO J, HU L Z, WANG Z Y *et al.* ZnO thin films on Si (111) grown by pulsed laser deposition from metallic Zn target [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 253: 841-845.
- [13] Kim H Y, Kim J K *et al.* Photoresponse of Si detector based on n-ZnO/p-Si and n-ZnO/n-Si structures [J]. *Optical Materials*, 2001, 17: 141-144.
- [14] 顾启琳,陈旭东,凌志聪,等. ZnO/p-Si 异质结构的电学输运特性[J]. *半导体学报*, 2007, 28, 149-152.
- [15] 张伟英, 邬小鹏, 孙利杰, 等. ZnO/Si 异质结的光电转换特性研究[J]. *物理学报*, 2008, 57(7): 4471-05.
- [16] ZHANG Y, XU J *et al.* Fabrication and electrical characterization of nanocrystalline ZnO/Si heterojunctions [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252: 3449-3453.
- [17] 刘铮嵘, 谢家纯, 郭俊福, 等. 不同衬底材料的 ZnO/Si 异质结 I-V 及光电特性 [J]. *中国科技大学学报*, 2008, (11): 1262-1267.
- [18] Ogata K, Kimb S W *et al.* ZnO growth on Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *J Crystal Growth*, 2002, 240: 112-116.
- [19] Koike K, Komuro T *et al.* CaF<sub>2</sub> growth as a buffer layer of ZnO/Si heteroepitaxy [J]. *Physica E*, 2004, 21: 679-683
- [20] 赵杰, 胡礼中, 王兆阳, 等. PLD 方法生长 ZnO/Si 异质外延薄膜的研究 [J]. *功能材料*, 2005, 12: 1879-1882
- [21] Rajesh K, Neeraj K, Vijay K *et al.* Effect of intrinsic stress on the optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by RF magnetron sputtering [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254: 6509-6513.
- [22] 史晓菲, 郭美霞. 低电阻率高透过率 TAZO 透明导电膜的制备及性能 [J]. *电子元件与材料*, 2010, 29: 21-24.
- [23] Ayd o g an S, Cina K *et al.* Electrical characterization of Au/n-ZnO Schottky contacts on n-Si [J]. *J Alloys and Compounds*, 2009, 476: 913-918.