

退火对 ZnO 薄膜晶体结构和 ZnO/p-Si 异质结光电性质的影响

陈传祥 齐红霞

(济宁学院 物理系, 山东 曲阜 273155)

摘要 采用脉冲激光沉积方法在 p-Si(100)衬底上生长 ZnO 薄膜,分别在 500 °C、600 °C 和 700 °C 下真空退火,采用 X 射线衍射仪研究了退火对 ZnO 薄膜晶体结构的影响,并测量了 ZnO 的面电阻和 ZnO/p-Si 异质结的 $I-V$ 特性曲线。研究表明,随着退火温度的升高,ZnO 的(002)衍射峰强度逐渐增大,半峰全宽不断减小,同时薄膜内应力减小,ZnO 晶粒尺寸变大。表明高温退火有助于 ZnO 薄膜结晶质量的提高。在没有光照的条件下,异质结的漏电流随退火温度的增加而增大;用 650 nm 光照射样品时,600 °C 退火的样品表现出最明显的光电效应,而过高的退火温度会破坏 ZnO/p-Si 异质结的界面结构,使其光电流变小。所以,要得到性能良好的光电器件,应选取适当的退火温度。

关键词 薄膜光学; 光电效应; 退火; 脉冲激光沉积; ZnO/p-Si

中图分类号 TN364 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS20082807.1411

Influence of Annealing on ZnO Films and ZnO/p-Si Heterojunctions

Chen Chuanxiang Qi Hongxia

(Department of Physics, Jining University, Qufu, Shandong 273155, China)

Abstract ZnO films were deposited on p-Si (100) substrate by pulsed laser deposition (PLD). Then the samples were annealed at 500 °C, 600 °C and 700 °C respectively. X-ray diffraction (XRD) was employed to analyze the effects of annealing on the crystalline structure of the ZnO films. The sheet resistance of the ZnO films and the $I-V$ characteristics of the heterojunctions were also studied. The results show that higher annealing temperature enhances the films' crystal quality. The intensity of the (002) diffraction peak increases and the full width at half maximum (FWHM) decreases with the rise of annealing temperature, mean while, the internal stress in film decreases and the ZnO crystal grain size increases. Without light illumination, the dark leakage current of the heterojunctions increases with the rise of annealing temperature. With illumination of 650 nm light, the best photoelectric effect is obtained from the sample annealed at 600 °C. It is revealed that the interface of the heterojunctions might be degraded at higher annealing temperature. Therefore, proper annealing temperature is necessary for high quality photoelectric devices.

Key words thin film optics; photoelectric effect; anneal; pulsed laser deposition; ZnO/p-Si

1 引 言

ZnO 是具有纤锌矿晶体结构的直接宽禁带半导体材料,室温带隙约为 3.37 eV,具有许多优良的物理性能,是一种多功能材料,在透明导电电极^[1,2]、太阳能电池^[3]、紫外探测器^[4,5]等方面具有较大的应用潜力。

最近有文献报道 ZnO/p-Si 异质结能产生强的

光伏效应^[6],有望成为一种新的光电转换材料。ZnO 制备工艺简单,性能稳定,与 Si 等传统的光电转换材料相比,在成本上有显著优势,因此,ZnO 在光电转换领域具有巨大的应用前景。但就目前情况来看,提高 ZnO 薄膜的质量且同时获得良好的异质结界面仍然是 ZnO/p-Si 光电转换研究中的一个瓶颈。Lee 等^[7]研究了不同 ZnO 沉积温度下制备的

收稿日期: 2007-09-05; 收到修改稿日期: 2008-01-31

作者简介: 陈传祥(1962—),男,高级实验师,主要从事电工及光电子技术的教学和科研工作。

E-mail: chencx8688@163.com

ZnO/p-Si 异质结的光电效应,发现只有在适当的衬底温度下才能得到具有明显光电效应的样品。压强对异质结的暗电流也有重要影响^[8]。ZnO 薄膜生长条件和后处理工艺对薄膜质量和 ZnO/p-Si 光电器件性能影响很大,尤其是退火工艺,是薄膜后处理过程中一个非常重要的因素。因此,研究退火对 ZnO 薄膜性质及异质结的影响具有重要意义。

本文使用 X 射线衍射仪(XRD)对 ZnO 薄膜结晶质量进行表征,并测量了不同退火温度下 ZnO 的表面电阻及 ZnO/p-Si 的 $I-V$ 特性曲线,研究了退火对 ZnO 薄膜晶体结构和 ZnO/p-Si 异质结光电性质的影响。

2 实 验

采用脉冲激光沉积方法在 p-Si(100)单晶基片上生长 ZnO 薄膜。将 Si 片分别放入酒精和丙酮中超声清洗,去除表面的有机杂质,用稀释的氢氟酸溶液去除表面氧化层(SiO_x),然后用去离子水冲洗,并用 N_2 吹干。为了准确测量薄膜的面电阻,将载波片和清洗干净的 Si 基片同时放进真空室。沉积系统背底真空抽至 10^{-6} Pa,源基距保持在 5.5 cm,为使薄膜均匀生长,基底以 40 r/min 的速度转动。为避免生长过程中 Si 表面氧化生成 SiO_x ,先在室温下生长 ZnO 同质缓冲层,然后温度升至 200 °C,持续通入 O_2 (99.999%),以弥补 ZnO 沉积过程中流失的 O,保持 O_2 压强为 10^{-2} Pa,生长 ZnO 主层,得到 ZnO/p-Si 异质结样品。将得到的样品分割成若干片,分别在 500 °C,600 °C 和 700 °C 中真空退火 60 min,退火时系统真空度为 10^{-6} Pa。退火后,样品自然冷却至室温。在载波片样品表面放上掩膜,使用电子束蒸发镀膜设备(EB-500)蒸镀 Al 电极以测量 ZnO 薄膜面电阻。

3 结果与讨论

图 1 是退火前后样品的 X 射线衍射图。从图中可以看出,退火前样品在 $2\theta=34.3^\circ$ 和 $2\theta=36.3^\circ$ 出现了两个明显的衍射峰,分别对应 ZnO(002)方向和(101)方向的特征峰,表明样品为多晶结构。退火后的样品仅存在(002)方向的衍射峰,表明样品结晶质量提高,具有良好的 c 轴取向。并且随着退火温度的升高,衍射峰的强度增大,半峰全宽(Full width at half maximum,FWHM)减小,这说明较高

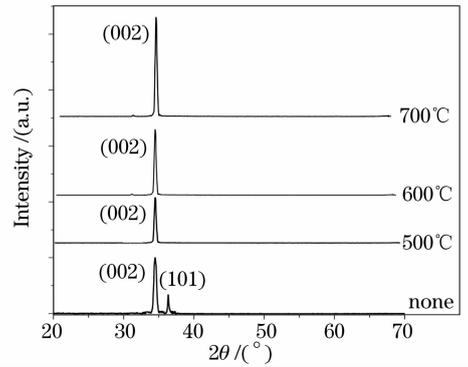


图 1 不同温度退火后样品的 X 射线衍射图
Fig.1 XRD patterns of ZnO films annealed at different temperatures

的退火温度有利于高质量 ZnO 薄膜的生成。由布拉格公式

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

可以得到 ZnO(002)衍射面的晶面间距。式中 λ 为入射 X 射线波长(0.154 nm), d 为晶面间距, θ 为布拉格衍射角。沿着 c 轴方向的应力(σ)可以根据 c 轴方向的晶面间距计算^[9]:

$$\sigma = -453.6 \times 10^9 [(d - d_0)/d_0], \quad (2)$$

式中 d_0 为 ZnO 粉末的晶格常量(0.2603 nm)。利用谢乐(Scherrer)公式^[9]:

$$D = 0.94\lambda/B\cos\theta, \quad (3)$$

可以估算 ZnO 薄膜的平均晶粒尺寸(D)。式中 B 为(002)衍射峰的半峰全宽。通常 B 值越小, d 值就越大,因此晶粒尺寸的大小也反映了薄膜结晶质量的高低。表 1 是样品退火前后的晶面间距、应力和晶粒尺寸随退火温度变化的关系。负号表示 ZnO 薄膜沿 c 轴方向受到拉伸,即沿 c 轴方向存在张应力^[10]。由表 1 可知,未经退火的 ZnO 薄膜存在较大的应力。这主要是因为沉积薄膜时衬底温度较低(200 °C),沉积过程中很多原子不能到达正常的格点位置,薄膜中存在较多缺陷,使得 ZnO 薄膜沿 c 轴方向存在较大应力。经高温退火,原子获得能量迁移到正常格点位置,薄膜中的缺陷减少,从而使应力得到释放,并且薄膜结晶质量提高。晶粒尺寸随退火温度的增加单调上升,这是由于低温下生长的薄膜在高温下原子重新结晶排列,从而引起晶粒结合^[11],使得 ZnO 晶粒尺寸变大。

样品的面电阻示于图 2。随着退火温度的升高,面电阻逐渐减小,电阻率 ρ 的表达式为^[12]

$$\rho = 1/(nq\mu), \quad (4)$$

表 1 不同退火温度的 ZnO 薄膜的晶面间距(d)、应力(σ)和晶粒尺寸(D)

Table 1 Interplanar spacing, stress and grain size of the ZnO films annealed at different temperatures

Annealing temperature / °C	2θ / (°)	FWHM / (°)	d / nm	σ / MPa	D / nm
None	34.30	0.4	0.2611	-1.39	21
500	34.35	0.31	0.2608	-0.87	28
600	34.38	0.28	0.2605	-0.35	31
700	34.40	0.22	0.2604	-0.17	39

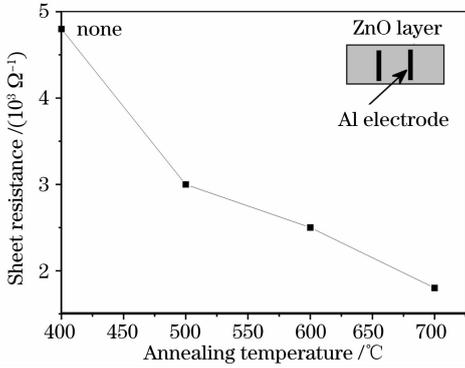


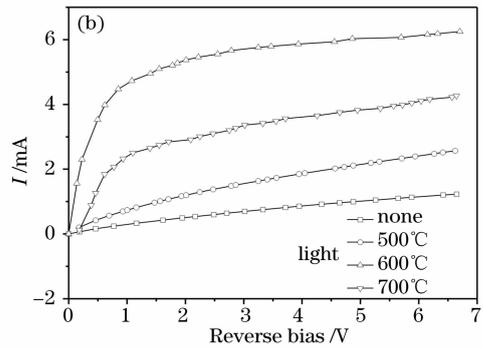
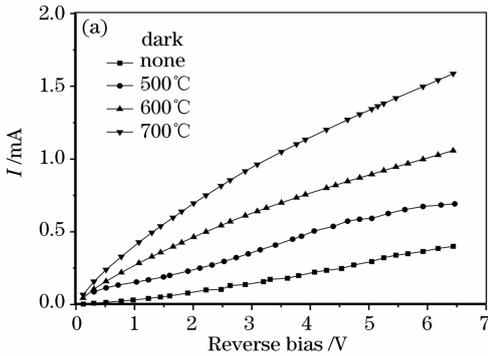
图 2 ZnO 薄膜的面电阻随退火温度的变化

Fig. 2 Sheet resistance of the films at different annealing temperature

其中 μ 为载流子迁移率, n 为载流子浓度。可知 ZnO 薄膜的电阻率与薄膜中的载流子浓度和迁移率密切相关。较高的退火温度有利于薄膜晶粒的长大和对吸附氧的解析, 导致堆积在晶界附近的吸附氧等缺陷密度降低, 即减少了电子的捕获陷阱, 增大了薄膜中的载流子数目。同时, 热退火具有减小内部应力的作用, 有利于晶粒垂直于衬底方向的柱状生长, 优化晶粒结构, 使得晶粒尺寸增大, 减少了

晶粒间界和由缺陷导致的电子散射, 所以电子迁移率变大^[13]。载流子数目的增多和电子迁移率的增大使得薄膜电阻率减小。

规定 p-Si 端接电源正极为正向偏置, 测量所有样品的 I - V 特性曲线。结果表明所有样品都呈现出典型的 p-n 结整流特性。图 3 是不同退火温度的样品在黑暗和 650 nm 光照下的反向 I - V 特性曲线。由图 3(a) 可知, 随着退火温度的升高, 异质结的暗电流有所增大, 这与薄膜面电阻测量结果相符合。当用 650 nm 的单色光照射样品时, 未退火样品和 500 °C, 600 °C, 700 °C 真空退火样品在 5 V 时的亮暗电流比分别为 2.7, 3.5, 7.5 和 3。600 °C 退火的样品表现出最明显的光电效应, 这是因为此温度下的薄膜不仅具有较好的结晶质量, 而且退火温度适中, 不至于破坏异质结的质量。较低温度 (500 °C) 退火, 薄膜可能存在较多缺陷, 影响了光生载流子的传输; 而当退火温度为 700 °C 时, 虽然 ZnO 的质量最好, 但过高的退火温度会导致异质结界面的热扩散, 同样会影响光生载流子的传输。所以, 要得到高质量的光电器件, 需要选择合适的退火温度。

图 3 样品在黑暗(a)和 650 nm 光照(b)下的 I - V 特性曲线Fig. 3 I - V curves obtained from the ZnO/p-Si heterojunctions. (a) Dark current behavior, (b) illuminated by 650 nm light

4 结 论

研究了退火处理对脉冲激光沉积法制备的 ZnO 薄膜晶体结构和 ZnO/p-Si 异质结光电性质的影响。结果表明, 退火能够改善薄膜的质量, 在所研究的退火范围内, 随着退火温度的升高, 薄膜的结晶

质量提高。但过高的退火温度会破坏 ZnO/p-Si 异质结的界面结构, 减小异质结的光电流。

参 考 文 献

- 1 P. F. Garcia, R. S. Mclean, M. H. Reilly *et al.*. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering

- [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(7): 1117~1119
- 2 Fu Guangsheng, Sun Wei, Lü Xueqin *et al.*. Photoluminescence of ZnO films naturally doped and codoped with N and Al[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(4): 549~551
傅广生, 孙 伟, 吕雪芹等. 自然掺杂及 N-Al 共掺杂 ZnO 薄膜的发光特性[J]. *中国激光*, 2006, **33**(4): 549~551
- 3 Uwe Rau, Marion Schmidt. Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells-aspects of heterojunction formation[J]. *Thin Solid Films*, 2001, **387**: 141~146
- 4 Liu Yaodong, Zhao Lei. Preparation of ZnO thin films by pulsed laser deposition[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(4): 534~537
刘耀东, 赵 磊. 脉冲激光沉积法制备氧化锌薄膜[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 534~537
- 5 Shao Bilin, Jiang Fengyi, Dai Jiangnan *et al.*. Property of ZnO thin films grown on Ag-Si (111) templates by atmosphere-pressure metal organic chemical vapor deposition[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 1115~1118
邵碧琳, 江风益, 戴江南等. 常压化学气相沉积法在 Ag/Si (111) 模板上生长 ZnO 薄膜及其性能研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(7): 1115~1118
- 6 H. Y. Kim, J. H. Kim, M. O. Park *et al.*. Photoelectric, stoichiometric and structural properties of *n*-ZnO film on p-Si[J]. *Thin Solid Films*, 2001, **398**~**399**: 93~98
- 7 J. Y. Lee, Y. S. Choi, W. H. Choi *et al.*. Characterization of films and interfaces in *n*-ZnO/p-Si photodiodes[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **420**~**421**: 112~116
- 8 Hongxia Qi, Qingshan Li, Caifeng Wang *et al.*. Effects of oxygen pressure on *n*-ZnO/p-Si heterojunctions fabricated using pulsed laser deposition[J]. *Vacuum*, 2007, **81**(8): 943~946
- 9 Won Taeg Lim, Chang Hyo Lee. Highly oriented ZnO thin films deposited on Ru/Si substrates[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **353**: 12~15
- 10 Deng Leilei, Wu Suntao, Li Jing. Preparation, structural and strain properties of ZnO thin films[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2006, **27**(6): 922~926
邓磊磊, 吴孙桃, 李 静. ZnO 薄膜的制备和结构特性及应变[J]. *发光学报*, 2006, **27**(6): 922~926
- 11 Vinay Gupta, Abhai Mansingh. Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide film[J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(2): 1063~1073
- 12 Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng. *Semiconductor Physics* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1994. 98~99
刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1994. 98~99
- 13 Wu Bin, Wang Wanlu, Liao Kejun *et al.*. effect of annealing treatment on optical, electrical properties and energy structure of transparent conductive CdIn₂O₄ thin films [J]. *Chin. J. Semiconductors*, 1997, **18**(2): 151~155
吴 彬, 王万录, 廖克俊等. 退火处理对透明导电 CdIn₂O₄ 薄膜光学、电学性质及其能带结构的影响[J]. *半导体学报*, 1997, **18**(2): 151~155

· 广 告 ·

最佳全球供应商



LBO 专利号: 4,826,283 美国专利号
88 1 02084.2 中国专利号
2023845 日本专利号

FC CASTECH[®]

我司提供以下类型晶体:

- 非线性光学晶体
- 激光晶体
- 声光及光电晶体
- 双折射晶体
- 光折变晶体
- 晶体组件
- X-射线晶体
- 光学件



BBO



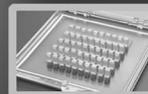
BIBO



KTP



Nd:YVO₄



胶合晶体



键合晶体



蓝光组件



光胶晶体

福建福晶科技股份有限公司

FUJIAN CASTECH CRYSTALS, INC.

地址: 福建省福州市杨桥西路155号

TEL: 86-591-83710533

http://www.castech.com

邮编: 350002

FAX: 86-591-83711593

E-mail: sales@castech.com