

ZnO/P-Si 异质结的光电特性研究

齐红霞^{1,2} 陈传祥²

(¹ 徐州师范大学物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116; ² 济宁学院物理系, 山东 曲阜 273155)

摘要 利用脉冲激光沉积方法在 P-Si(100) 衬底上生长 ZnO 薄膜, 制备 ZnO/P-Si 异质结, 研究衬底温度对异质结光电特性的影响。结果表明, 在 400 °C, 500 °C, 550 °C 和 600 °C 下生长 ZnO 制备的异质结都有一定的整流特性, 反向暗电流随着衬底温度的升高略有增加, 在 550 °C 下制备的样品具有最明显的光电效应。ZnO/P-Si 异质结对可见光和紫外光呈现出不同的响应性。在可见光照射下, 光电流随反向偏压急剧增大, 偏压增大到某一值时, 光电流增速变小, 而在紫外光下, 光电流有逐渐增大的趋势。根据 ZnO 的透射谱认为, 可见光和紫外光是异质结不同的耗尽区诱导电子-空穴对产生光电流的。

关键词 薄膜光学; 光电效应; 脉冲激光沉积; ZnO

中图分类号 TN364 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092911.3232

Photoelectric Effects of ZnO/P-Si Heterojunction

Qi Hongxia^{1,2} Chen Chuanxiang²

(¹ College of Physics and Electronic Engineering, Xuzhou Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)
² Department of Physics, Jining University, Qufu, Shandong 273155, China)

Abstract ZnO/P-Si heterojunctions are fabricated by pulsed laser deposition of ZnO films on P-Si substrates. The substrate temperatures of 400 °C, 500 °C, 550 °C and 600 °C are taken for the ZnO film deposition. All the heterojunctions show typical rectifying behaviors and the reverse dark current increases with the substrate temperature. The sample prepared at 550 °C shows the best photoelectric effects. There are different *I-V* characteristics as the ZnO/P-Si heterojunction is exposed to visible and ultraviolet (UV) photons. The photocurrent increases rapidly in the initial several voltages, but slowly beyond a certain reverse bias voltage. When the sample is illuminated by UV photon, the photocurrents show a gradual increase with the bias. According to the transmittance spectra of the ZnO films, it is thought that the electron-hole pairs are induced in the different depletion of the heterojunction for the visible and UV photons.

Key words thin-film optics; photoelectric effects; pulsed laser deposition; ZnO

1 引 言

ZnO 是一种新型的 II-VI 族宽带隙半导体材料。在室温下, 它的带隙宽度为 3.37 eV^[1], 具有优异的光学和电学特性, 在表面声波器件、气敏元件和透明导电电极等领域得到了广泛应用^[2~4]。ZnO 中有施主性质的本征缺陷(如 Zn 填隙和 O 空位)的存在, 导致非掺杂 ZnO 是 N 型半导体^[5]。以 Si 为衬底生长 ZnO 具有重要的意义, 它与 Si 集成工艺兼容。目前, 对于 Si 基 ZnO 的生长及发光性质进行了广

泛的研究^[6~9], 但对于 ZnO/Si 异质结的光电性质研究较少。在 ZnO/P-Si 光电二极管结构中, ZnO 薄膜既作为减反射的光子窗口, 同时也作为产生载流子耗尽层和内建电势的 n 型半导体层。一般来说, 光电二极管具有优良光电效应需要满足两个条件^[10]: 1) 具有高质量的界面以减小漏电流; 2) 具有很好的薄膜质量以利于光透射和载流子的传输。段理等^[11]通过直流反应溅射制备 ZnO/P-Si 异质结, 观察到了较为明显的光电转换特性。I. S. Jeong

收稿日期: 2008-12-23; 收到修改稿日期: 2009-01-12

基金项目: 济宁学院科技计划项目(2008KJLX08)资助课题。

作者简介: 齐红霞(1980—), 女, 讲师, 硕士, 主要从事电子技术的教学和科研方面的研究。E-mail: phyqhxx@163.com

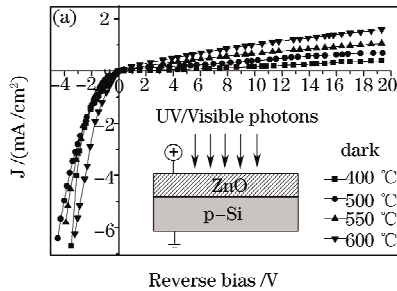
等^[12]使用射频磁控溅射制备了紫外增强型光电二极管,既可以探测紫外光,也可以探测可见光。文献中极少有使用脉冲激光沉积的方法制备 ZnO/P-Si 异质结并研究其光电性质的报道。

本文使用脉冲激光沉积方法,在不同温度下生长 ZnO 薄膜,研究了温度对 ZnO/P-Si 异质结光电性质的影响,然后在不同波长光照下测量了异质结光电转换特性,分析了光电流变化的原因。

2 实 验

使用单面抛光的 P(100) 硅片,电阻率为 8~13 Ω·cm。将 Si 片放入稀释的 HF 溶液中浸泡 1 min,去除表面氧化层,然后分别放入丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗 10 min。ZnO 薄膜采用脉冲激光沉积方法制备。KrF 准分子激光器 (ThinFilmStar-20, 德国 Tuilaser 公司, 波长为 248 nm, 脉宽为 10 ns,) 聚焦在 ZnO(99.99%) 陶瓷靶材上,激光脉冲能量为 250 mJ, 重复频率 5 Hz, 聚焦在陶瓷靶材上面积为 4 mm², 能量密度 6 J/cm²。真空系统 (LMBE-II, 中科院沈阳科学仪器研制中心) 背底真空为 1×10⁻⁶ Pa, ZnO 沉积时充入 O₂ (99.999%), 保持压强为 2×10⁻² Pa, 源基距为 5 cm, ZnO 的生长温度在 400 °C~600 °C 范围内变化。为了得到 ZnO 薄膜的透射光谱, 实验中将洁净玻璃片与清洗好的硅片同时放入真空室沉积 ZnO 薄膜。

台阶仪测量结果显示 ZnO 薄膜的厚度为 150 nm。用 BD-500 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测量薄膜样品的晶体结构。样品的 I-V 特性曲线均在暗室里测量, 使用氙灯和单色仪提供准单色光。我们规定 ZnO 接电源正极为反向偏压, 测量所得为反向电流。



3 结果与讨论

图 1 给出了衬底温度分别为 400 °C, 500 °C, 550 °C 和 600 °C 样品的 XRD 图。从图中可以看到, 400 °C 下生长的样品在 2θ=34.5° 和 2θ=36.3° 处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。这说明该样品的生长不是单一的 c 轴取向, 为多晶结构。其他样品在 (101) 方向的衍射峰消失, 仅存在 (002) 方向的衍射峰, 并且随着温度的升高, (002) 方向的衍射峰半峰全宽逐渐变小, 强度逐渐增大, 说明薄膜结晶质量变好。由图可见, 在 600 °C 下得到了结晶最好的薄膜, 这是因为随着衬底温度的升高, 吸附原子的动能随之增大, 迁移能量增强, 原子容易运动到最稳定的晶向上, 使得薄膜 c 轴取向性提高。

图 2 (a)、(b) 分别是样品在黑暗和光照 (650 nm) 条件下的 I-V 特性曲线图, 其中图 2 (a) 中

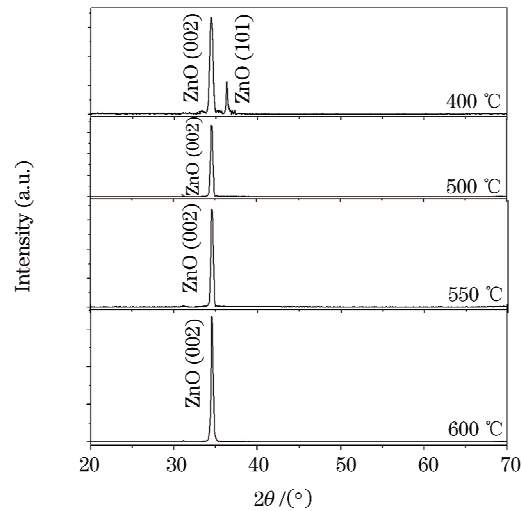


图 1 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD Patterns of ZnO films grown at different substrate temperatures

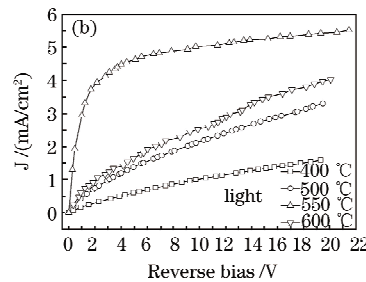


图 2 不同温度下制备样品的 I-V 特性曲线。(a) 为暗电流图, 插图为 I-V 测试方法示意图; (b) 为 650 nm 光照下电流图

Fig. 2 I-V curves obtained from the ZnO/P-Si heterojunction. (a) Dark current behaviors, inset is the schematic illustration of I-V measurement; (b) illuminated by 650 nm light

插图作为器件 I - V 特性测试方法示意图。由图 2(a) 可以看出,4 个样品都有明显的整流特性。当 ZnO 生长温度从 400 °C 升高到 600 °C 时,反向暗电流略有升高。当用 650 nm 的单色光照射样品时,异质结的光电效应随着 ZnO 生长温度的升高逐渐明显,在温度为 550 °C 时,光电效应最明显,但温度升高到 600 °C 时,光电流又减小,如图 2(b) 所示。这可以从薄膜质量和异质结质量两个方面解释。当温度较低时,薄膜质量不高,因此光电流较小。随着温度的升高,薄膜质量提高,因此光电流逐渐增大,当温度为 600 °C 时,虽然薄膜质量最好,但是过高的衬底温度使得 ZnO 与 P-Si 的界面处产生热扩散缺陷层,导致较大的漏电流,影响了光生载流子的传输。因此,对于 ZnO/P-Si 异质结存在一个最佳的 ZnO 沉积温度。选取 550 °C 下制备的样品,研究其在不同波长光照下的 I - V 特性曲线,如图 3 所示。在可见光(450 nm,550 nm 和 650 nm)照射下,光电流随反向偏压急剧增大,反向偏压增大到一定程度后,光电流增速变小,而用紫外光(300 nm 和 350 nm)照射时,光电流有逐渐增大的趋势。考察 ZnO 薄膜的透射光谱(图 4)可知,大部分可见光可以透过 ZnO 层,而紫外光大多被 ZnO 薄膜吸收。基于此,我们认为,可见光和紫外光在 ZnO/P-Si 异质结的不同部分被吸收而产生光电流。为了更好地说明光电流变化的原因,我们提出了 ZnO/P-Si 异质结的能带模型。

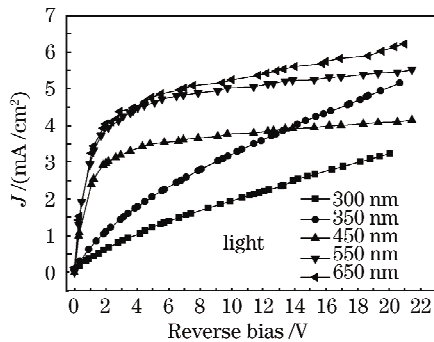


图 3 不同波长光照下的 I - V 特性曲线图
Fig. 3 I - V curves of ZnO/P-Si illuminated at different light wavelength

图 5 是 ZnO/P-Si 异质结的能带模型,其中 X_n , X_p 分别表示 ZnO 和 P-Si 区的耗尽层厚度。一般认为光电效应是由光子在异质结两边的耗尽区诱导电子-空穴对产生光电流的^[13]。当用可见光照射样品表面时,可见光的大部分透过 ZnO 薄膜,在 P-Si 一侧的耗尽区被吸收,产生电子-空穴对,在外加负偏压下,电子向 ZnO 一边运动,空穴向 P-Si 方向运

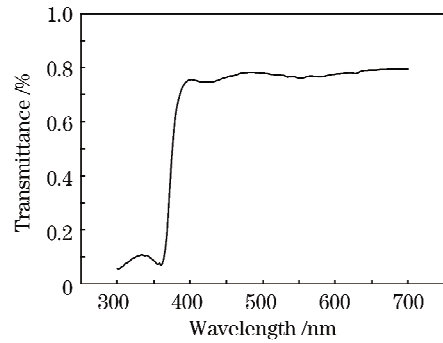


图 4 ZnO 薄膜的透射光谱图
Fig. 4 Transmittance spectra of ZnO films

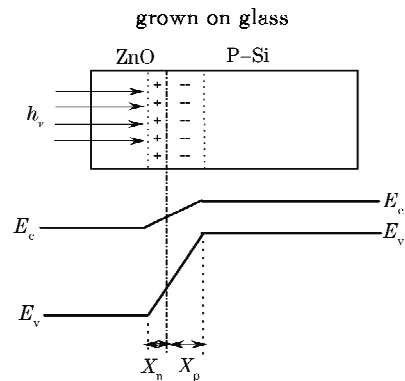


图 5 ZnO/P-Si 异质结反向偏压下的能带图
Fig. 5 Energy band diagram under reverse bias for ZnO/P-Si heterojunction

动,从而形成光电流。光在固体中的穿透深度 d 可以表示为^[14]

$$d = \frac{\lambda}{4\pi\kappa}, \tag{1}$$

其中 λ 为入射光的波长, κ 为消光系数。由(1)式可见波长较长的光波穿透 Si 的能力较强,所以长波长的光照射样品可以引起较大的光电流(如图 3 所示)。但是光波的穿透能力是有限的,所以光电流并不能无限增大。在 ZnO 与 P-Si 的交界面处,Si 一侧的耗尽层宽度 x_p 可以表示为^[15]

$$x_p \propto [2\epsilon(V_D - V)/qN_A]^{1/2}, \tag{2}$$

其中 ϵ 为 Si 的介电常数, V_D 为异质结的接触电势差, V 为外加电压, N_A 为 Si 的掺杂浓度。随着反向偏压的增大,p 区耗尽层加宽,光诱导电子-空穴对增多,光电流急剧增大。当反向偏压再增大,使得耗尽层宽度大于光的穿透深度时,光电流增加速度变小,这是因为此时电子-空穴对数目趋于平稳,反向电压的增大仅能使耗尽区场强变大,从而引起载流子迁移速度变大。用紫外光照射样品时,光子在 ZnO 一侧的耗尽区产生电子-空穴对,由于 ZnO 的厚度仅有 150nm,与紫外光子的穿透深度相当,所

以随着反向偏压的增大,光电流有逐渐增大的趋势。

4 结 论

用脉冲激光沉积方法在 P-Si(100) 上沉积 ZnO 薄膜,制备 ZnO/P-Si 异质结,研究表明,异质结的光电流不仅与 ZnO 薄膜的质量有关,还与异质结界面的质量有关。当衬底温度小于 550 °C 时,光电流随 ZnO 薄膜质量升高而升高。温度为 600 °C 时, ZnO 薄膜的质量最好,但由于高温下异质结的热扩散,异质结交界面形成缺陷层,使得光电流变小。可见光可以穿过 ZnO 层,在 P-Si 一边的耗尽区产生电子-空穴对形成光电流,当反向电压增大到一定值时,光电流增大的速度变小。紫外光子在 ZnO 一侧耗尽层产生电子-空穴对,由于紫外光子的穿透深度与 ZnO 薄膜的厚度相当,所以光电流随反向偏压有逐渐增大的趋势。

参 考 文 献

- Guo Xiaodong, Li Ruxin, Yu Bingkun *et al.*. Femtosecond laser pulses induced nanostructures on ZnO in different ablation conditions[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(5): 1017~1020
郭晓东,李儒新,余曷颀等.不同烧蚀条件下飞秒激光脉冲诱导 ZnO 纳米结构研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(5): 1017~1020
- Masuda Satoshi, Kitamura Ken, Okumura Yoshihiro *et al.*. Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties[J]. *Appl. Phys.*, 2003, **93**(3): 1624~1630
- Wang Yi, Jiang Wei, Xing Guangjian *et al.*. Photocurrent of ultraviolet photoconductive detectors with ZnO thin film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(s2): 284~287
王怡,江伟,邢光建等. ZnO 薄膜紫外探测器的光电性质[J]. *中国激光*, 2008, **35**(s2): 284~287
- Zheng Dingwei, Ni Sheng, Zhao Qiang *et al.*. Structure and optical properties of ZnO films DC reactively sputtered at different oxygen partial pressure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4): 739~743
郑丁葳,倪晟,赵强等.不同氧分压下直流反应溅射 ZnO 薄膜的结构和光学特性[J]. *光学学报*, 2007, **27**(4): 739~743
- S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO[J]. *Phys. Rev. B*, 2001, **63**:075205
- Q. X. Zhao, M. Willander, R. E. Morjan *et al.*. Optical recombination of ZnO nanowires grown on sapphire and Si substrates[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**: 165~167
- Y. Zhang, B. X. Lin, X. K. Sun *et al.*. Temperature-dependence photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films grown on Si (100) substrates by the sol-gel process[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(13): 131910
- Yang Yifa, Long Hua, Yang Guang *et al.*. Effect of temperature on structure and properties of femtosecond laser deposited silicon based zinc oxide thin films[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(9): 1282~1286
杨义发,龙华,杨光等.温度对飞秒激光沉积 ZnO/Si 薄膜的结构和性能的影响[J]. *中国激光*, 2007, **34**(9): 1282~1286
- Wang Zhaoyang, Hu Lizhong, Zhao Jie *et al.*. Effect of growth parameters of fabricating ZnO thin films by pulsed laser deposition on light emission characteristics [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(10): 1371~1374
王兆阳,胡礼中,赵杰等.脉冲激光沉积方法制备 ZnO 薄膜生长参量对发光特性的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(10): 1371~1374
- 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
- Duan Li, Lin Bixia, Fu Zuxi *et al.*. Undoped ZnO/P-Si heterojunction and its photovoltage characteristics[J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2005, **26**(10): 1963~1967
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
- I. S. Jeong, Jae Hoon Kim, Seongil Im. Ultraviolet-enhanced photodiode employing N-ZnO/P-Si structure[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**: 2946~2948
- 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
- Fang Rongchuan. *Solid State Spectroscopy* [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001, 4~6
方容川. *固体光谱学* [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001, 4~6
- Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng. *Semiconductor Physics* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1994, 228~245
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, 228~245