

文章编号: 1000-7032(2009)06-0807-05

SiC 缓冲层对 Si 表面生长的 ZnO 薄膜结构和光电性能的改善

康朝阳¹, 赵朝阳¹, 刘峥嵘², 孙 柏³, 唐 军¹, 徐彭寿^{1*}, 谢家纯²

(1. 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029;

(2. 中国科学技术大学 物理系, 安徽 合肥 230026; 3. 中国科学院 合肥智能机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要: 用脉冲激光沉积 (PLD) 技术制备了 ZnO/SiC/Si 和 ZnO/Si 薄膜并制成了紫外探测器。利用 X 射线衍射 (XRD), 光致发光 (PL) 谱, I - V 曲线和光电响应谱对薄膜的结构和光电性能进行了研究。实验结果表明: SiC 缓冲层改善了 ZnO 薄膜的结晶质量和光电性能, 其原因可能是 SiC 作为柔性衬底能够减少 ZnO 与 Si 之间大的晶格失配和热失配导致的界面缺陷和界面态。

关键词: ZnO 薄膜; Si(111) 衬底; SiC 缓冲层; 光电性能

中图分类号: O472; O482.31

PACS: 78.55.Et; 78.66.Hf

PACC: 7855; 7865K

文献标识码: A

1 引 言

ZnO 是 II-VI 族直接带隙宽禁带化合物半导体材料, 室温下禁带宽度约为 3.37 eV, 激子结合能高达 60 meV, 具有优异的光学和电学特性, 并且原料易得, 价廉, 无污染, 极有可能实现紫外探测器, 蓝紫光发光二极管 (LED) 和激光二极管 (LD) 等光电子器件^[1-6]。

要得到高质量的 ZnO 薄膜, 衬底的选择非常重要。考虑到目前主要的光电集成器件都是在 Si 衬底上实现的, 兼之 Si 衬底工艺成熟、价格低廉, 所以, 在 Si 衬底上采用与现有大规模集成电路工艺相兼容的方式制作出光电器件, 具有重要意义^[7-10]。然而, 由于 ZnO 外延膜和 Si 衬底之间大的晶格失配 (40.1% 之多) 必然带来界面晶格缺陷并形成较多的界面态, 从而极大地影响了 Si 基 ZnO 薄膜材料和器件的质量。

为了在 Si 衬底上获得高质量的 ZnO 薄膜, 人们探索了多种外延生长技术, 如横向外延技术、缓冲层技术和柔性衬底技术等。已报道利用多孔 Si^[11]、Si/SiC 作为柔性衬底制备出了高质量的 SiC、GaN 和 AlN 薄膜^[12]。然而, 利用柔性衬底技

术制备 ZnO 薄膜的报道并不多见。

鉴于 SiC 作为一种宽禁带半导体材料, 具有高热导率、高击穿场强, 对紫外辐射敏感等优点, 如果用 SiC 作为缓冲层, 一方面可以缓解 ZnO 与 Si 衬底之间由于晶格失配和热膨胀系数失配所产生的应力, 另一方面它本身也具有紫外响应特性, 从而能够提高器件的效率。本文尝试利用 PLD 方法生长 ZnO 薄膜时, 首先在 Si 衬底上生长一层非晶 SiC 缓冲层作为柔性衬底, 利用 XRD 和 PL 谱研究了它对 ZnO 薄膜结构和发光性能的影响, 并结合微电子工艺制成了紫外探测器, 分析了 SiC 缓冲层对器件光电性能的影响。

2 实 验

样品是利用本实验室的 PLD 设备制作的。采用波长为 248 nm 的 KrF 激光, 以 45° 角入射到靶上, 靶和衬底的距离约为 5 cm。所用的 ZnO 靶的直径为 1 英寸 (2.54 cm), 该靶由纯度为 99.99% 的 ZnO 粉末压制烧结而成; 生长 SiC 所用靶材为一单晶 SiC 靶; 衬底为 (111) 面 p 型 Si。生长薄膜前, 把衬底浸入浓度为 10% 的 HF 溶液中以去除表面各种氧化物, 之后用大量去离子水清洗, 用高

收稿日期: 2009-03-31; 修订日期: 2009-08-07

基金项目: 国家自然科学基金 (50532070) 资助项目

作者简介: 康朝阳 (1984 -), 男, 河南周口人, 主要从事宽禁带半导体材料 (ZnO, SiC) 的生长和光电性质的研究。

E-mail: mrkangok@mail.ustc.edu.cn, Tel: (0551)3601992-1068

*: 通讯联系人; E-mail: psxu@ustc.edu.cn, Tel: (0551)3602037

纯氮气吹干,然后放入生长室中。具体的生长条件为:激光的单脉冲能量为 250 mJ/P,脉冲频率 5 Hz,衬底温度 550 °C,淀积时生长室真空为 1×10^{-4} Pa, SiC 缓冲层和 ZnO 外延膜的沉积时间分别为 3 min 和 5 min,厚度分别约为 7 nm 和 70 nm。以示对比,在另一衬底上沉积没有缓冲层的 ZnO 薄膜,沉积时间为 5 min,厚度约为 70 nm。为了保证薄膜的均匀,靶和衬底都以合适的速度旋转。

样品的结构采用 XRD 分析,所用的波长为 Cu 靶 K α 线($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$)。PL 谱是使用法国 JY 公司的 LABRAM-HR 型光谱仪测得,激发源为 325 nm 的 He-Cd 激光器。

在 PLD 技术制备出 ZnO/SiC/Si 和 ZnO/Si 薄膜后,利用微电子工艺,先反刻 ZnO 薄膜,蒸金,厚约 45 nm,反刻圆形区域,然后在 N₂ 气氛中 530 °C 高温下退火 15 min,切片,压焊,封装,做成紫外探测器。器件结构如图 1 和图 2 所示。*I-V* 特性测量所用仪器为 JT/IGH 型晶体管特性图示器,两探测器在光生电压模式下的光响应谱所用设备为 HITACHI M850 荧光分光光度计。

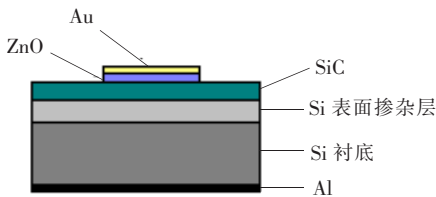


图 1 ZnO/SiC/Si 结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ZnO/SiC/Si structure

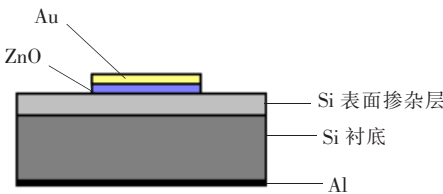


图 2 ZnO/Si 结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of ZnO/Si structure

3 结果与讨论

图 3 是沉积在 Si 衬底上的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射谱,其中 (a) 是无 SiC 缓冲层的样品,而 (b) 是有 SiC 缓冲层的样品。如图所示,两样品均显示了较窄的 ZnO (002) 衍射峰。但是,生长在 Si 衬底上的 ZnO 薄膜除了常见的 (002) 和

(004) 峰外,还有 ZnO (102), (103) 等衍射峰,而有 SiC 缓冲层的样品则明显是 *c* 轴取向生长的。在图中没有看到 SiC 的衍射峰,说明 SiC 缓冲层是非晶薄膜。我们的结果表明: SiC 缓冲层大大改善了 ZnO 薄膜的晶体质量,这是因为缓冲层的引入能够很大程度上减少 ZnO 薄膜与 Si 的晶格失配和热膨胀系数的差异导致的晶格畸变。

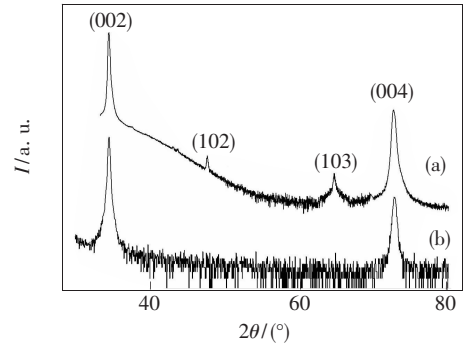


图 3 ZnO/Si(111) X 射线衍射谱 (a) 无 SiC 缓冲层; (b) 有 SiC 缓冲层

Fig. 3 XRD pattern of ZnO/Si(111), (a) without SiC buffer; (b) with SiC buffer.

图 4 是 ZnO/SiC/Si 和 ZnO/Si 薄膜的室温下的 PL 谱。从图中可以看出,两种情况下得到的 ZnO 薄膜的 PL 谱都出现了波长为 378 nm 的紫外发光峰,一般认为^[13,14] ZnO 的紫外发光峰与晶体质量有关,以 SiC 为缓冲层得到的 ZnO 薄膜要比直接在 Si 衬底上制备的 ZnO 薄膜的紫外发光峰强很多,前者的强度约是后者的 2~3 倍,且半峰全宽也明显比较窄(分别为 11.984 nm 和 16.355 nm),两样品都出现了绿光发射峰,关于绿光的起源,至今仍有争议^[15-18],但大都认为与 ZnO 薄膜的缺陷有关。以上说明 ZnO/SiC/Si 薄膜的缺陷较

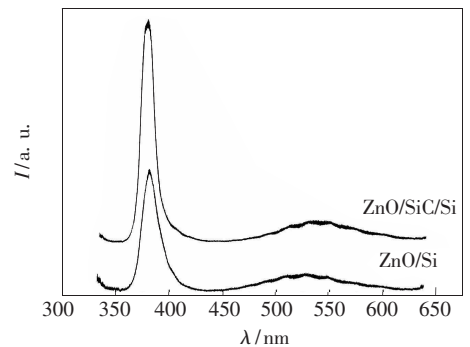


图 4 ZnO/SiC/Si 和 ZnO/Si 薄膜的室温 PL 谱
Fig. 4 PL patterns of the films of ZnO/SiC/Si and ZnO/Si at room temperature

少,结晶质量较高,而由表面、界面缺陷态导致的无辐射复合中心的密度也比较小,因此发光效率较高。

图5为 ZnO/SiC/Si 和 ZnO/Si 的 $I-V$ 曲线。从图中可以看出,室温下两样品均表现了较好的整流效应。比较而言, ZnO/SiC/Si 薄膜的正向的开启电压比较低,且在反向偏置时,漏电流较小,几乎比 ZnO/Si 小了一个数量级,说明 SiC 缓冲层明显改善了 ZnO/SiC/Si 薄膜的 $I-V$ 特性。影响异质结正向开启电压的因素很多,如势垒高度就是重要影响因素^[19]。ZnO 和 Si 由于存在较大的晶格失配和热膨胀系数的失配,其界面常存在由于失配应力导致的大量的界面缺陷和界面态,而这些界面态形成的势垒,也会影响载流子的输运从而影响开启电压。对于 ZnO-Si 异质结来说, SiC 缓冲层可以大大减小 ZnO 和 Si 之间由于晶格失配和热失配而产生的应力,减少界面缺陷和界面态,降低结区势垒高度,而且使界面态形成的势垒减少;不仅如此,缓冲层导致的界面态的减少,还可减少 Si 和 ZnO 界面载流子复合中心,由此会导致 n-ZnO/p-Si 异质结开启电压降低,电子的输运效率得以提高。

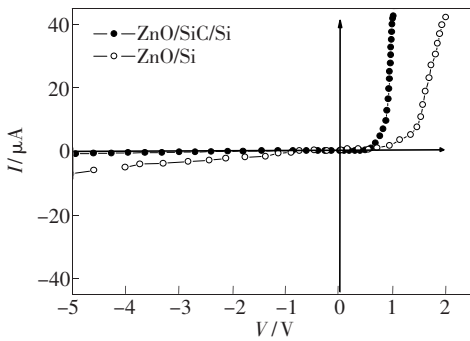


图5 ZnO/SiC/Si 和 ZnO/Si 的室温 $I-V$ 曲线

Fig. 5 $I-V$ curves of ZnO/SiC/Si and ZnO/Si at room temperature

当对 ZnO-Si 异质结两端加较大反向电压时,电流的输运则主要考虑隧穿机制^[20],异质结势垒“尖峰”越窄,载流子隧穿效应越显著^[21]。ZnO 薄膜直接在 Si 衬底上生长时,在 ZnO/Si 的空间电荷区会存在大量的界面态,这些界面态使得势垒“尖峰”将进一步变窄,使隧穿增强,漏电流增加^[20],影响整流效应。而对于 ZnO/SiC/Si 薄膜, SiC 作为缓冲层,可以起到柔性衬底的作用,使得薄膜内的残余应力降低,从而使得耗尽区的缺陷

和界面态减少,使电子从 p 区到 n 区的隧穿减弱,从而使异质结的漏电流降低。由此可见,正是由于引入了非晶 SiC 缓冲层,才使得 ZnO/SiC/Si 器件的开启电压和反向饱和漏电流大大减小,从而提高了器件的性能。

图6是两探测器在光生电压模式下的光电响应谱,从图中可以看出,有 SiC 缓冲层的样品,其光生伏特效应明显好于无 SiC 缓冲层的样品,说明 SiC 缓冲层大大提高了器件的光电响应性能。

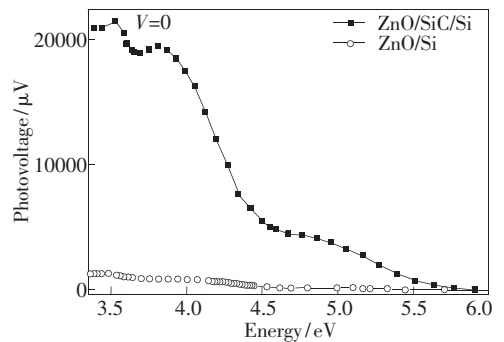


图6 光生电压模式下,两探测器的光电响应谱

Fig. 6 Photoelectrical response patterns of the two detectors at the mode of photoproducted voltage

对于有 SiC 缓冲层的探测器来说,在入射光子能量大于 5.5 eV 的范围,器件几乎没有响应,这可能与 ZnO 薄膜表面处的复合有关,ZnO 薄膜对此范围内的光吸收系数很高,而光的穿透深度 L_p 是与吸收系数 α 成反比的 ($L_p \propto \alpha^{-1}$),即此时光的穿透深度比较浅,表面复合比较严重,从而光电转化效率急剧下降^[22]。当光子能量从 5.5 eV 减小到 3.54 eV 时,光谱响应迅速增加,这正对应 ZnO 的有效带隙宽度。另外,与没有 SiC 缓冲层的样品相比较,有 SiC 缓冲层的样品在 3.87 eV 处有一个响应峰,我们认为与 SiC 薄膜有关^[23,24]。探测器的响应本应在 ZnO 的实际带边 3.37 eV 处截止,但图中在可见光区继续存在,这是由于所用 Si 衬底对可见光有响应所导致的^[25]。

在紫外波段,有 SiC 缓冲层的探测器明显优于没有 SiC 缓冲层的探测器。原因可能是在无 SiC 缓冲层的 ZnO/Si 的界面处,由于缺陷形成了一些复合中心,这将导致光生载流子穿过空间电荷区时被复合,从而使得光生电压大大减少乃至几乎为零。而 SiC 缓冲层的引入,减少了界面处的复合中心,从而使得光生电压增加。

4 结 论

利用 PLD 方法,制备了 ZnO/Si(111)和 ZnO/SiC/Si(111)薄膜。常规 XRD 结果显示:有 SiC 缓冲层的 ZnO 薄膜单晶取向性更好;光致发光谱的结果也表明,SiC 缓冲层提高了 ZnO 薄膜的发光效率; I - V 曲线的结果表明,由于缓冲层大大减小了 ZnO 和 Si 之间由于晶格失配和

热失配而产生的应力,从而减少了界面缺陷,减少了界面势垒,降低了异质结势垒高度,使开启电压降低,反向漏电流减小,异质结的整流效应得到大大改善;在光生电压模式下的光响应谱发现,有 SiC 缓冲层的探测器对紫外光的响应明显优于没有 SiC 缓冲层的探测器。以上说明,SiC 缓冲层大大提高了 ZnO 薄膜的结晶质量和器件的光电响应性能。

参 考 文 献:

- [1] Service R F. Will UV lasers beat the blues [J]. *Science*, 1997, **276**(5314):895-897.
- [2] Bian J M, Li X M, Zhang C Y, *et al.* Synthesis and characterization of two-layer-structured ZnO p-n homojunctions by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(4):541-543.
- [3] Bian J M, Li X M, Zhang C Y, *et al.* p-type ZnO films by monodoping of nitrogen and ZnO-based p-n homojunctions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(18):4070-4072.
- [4] Zhang Liting, Wei Ling, Zhang Yang, *et al.* Microstructures and photoluminescence properties of ZnO:V thin films and effects of post-annealing [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(4):561-565 (in Chinese).
- [5] Li Aixia, Bi Hong, Liu Yanmei, *et al.* Structure and optical properties of (Co,Cu)-codoped ZnO thin films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):289-293 (in Chinese).
- [6] Sun Jian, Bai Yizhen, Gu Jianfeng, *et al.* The growth and optical properties of ZnO films deposited on freestanding thick diamond films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):455-459 (in Chinese).
- [7] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B, *et al.* Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(7):943-945.
- [8] Wang Xianghu, Yao Bin, Shen Dezhen, *et al.* Electrical and optical characteristics of Li-doped ZnO [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(6):945-948 (in Chinese).
- [9] Yoo Y Z, Sekiguchi T, Chikyow T, *et al.* V defects of ZnO thin films grown on Si as an ultraviolet optical path [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(4):502-504.
- [10] Zhang Y, Lin B X, Sun X K, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films grown on Si(100) substrates by sol-gel process [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(13):131910-1-3.
- [11] Namavar F, Colter P C, Planes N, *et al.* Investigation of porous silicon as a new compliant substrate for 3C-SiC deposition [J]. *Materials Science and Engineering B*, 1999, **61-62**:571-575.
- [12] Kipshidze G, Nikishin S, Kuryatkov V, *et al.* High quality AlN and GaN grown on compliant Si/SiC substrates by gas source molecular beam epitaxy [J]. *J. Electron. Mater.*, 2001, **30**(7):825-828.
- [13] Tang Z K, Wong G K, Yu P, *et al.* Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(25):3270-3272.
- [14] Kim S S, Lee B T. Effects of oxygen pressure on the growth of pulsed laser deposited ZnO thin films on Si(001) [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **446**(2):307-312.
- [15] Egelhaaf H J, Oelkrug D. Luminescence and nonradiative deactivation of excited states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO [J]. *J. Cryst. Growth*, 1996, **161**(1-4):190-194.
- [16] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, *et al.* Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(3):403-405.
- [17] Zhang D H, Xue Z Y, Wang Q P, *et al.* Violet and blue photoluminescence emitted from ZnO films deposited by rf magnetron sputtering [J]. *SPIE*, 2002, **4918**:425-428.
- [18] Liu M, Kitai A H, Mascher P. Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese [J]. *J. Lumin.*, 1992, **54**(1):35-42.

- [19] Sze S M. *Physics of Semiconductor Devices* [M]. New York: Wiley, 1983, 178.
- [20] Liu C H, Liu B C, Ma Z Y, *et al.* The contact and temperature characteristics of ZnO/P-Si [J]. *J. Functional Materials and Devices* (功能材料与器件学报), 2006, **6**(37):857-860 (in Chinese).
- [21] Liu E K, Zhu B S, Luo J S, *et al.* *Semiconductor Physics* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1997, 228 (in Chinese).
- [22] Yan F, Xin X B, Aslam S, *et al.* 4H-SiC UV photodetectors with large area and very high specific detectivity [J]. *J. Quant. Electr.*, 2004, **40**(9):1315-1320.
- [23] Chen X P, Zhu H L, Cai J F, *et al.* High-performance 4H-SiC-based ultraviolet p-i-n photodetector [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(2):024505-1-4.
- [24] Brown D M, Downey E T, Ghezzi M, *et al.* Silicon carbide UV photodiodes [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1999, **40**:325-333.
- [25] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, *et al.* p-type ZnO films with solid-source phosphorus doping by molecular-beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(5):052106-1-3.

Improvement of the Structure and Photoelectrical Properties of ZnO Films Based on SiC Buffer Layer Grown on Si(111)

KANG Chao-yang¹, ZHAO Chao-yang¹, LIU Zheng-rong²,
SUN Bai³, TANG Jun¹, XU Peng-shou¹, XIE Jia-chun²

- (1. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China;
2. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
3. Hefei Institute of Intelligent Machine, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: The films of ZnO/SiC/Si and ZnO/Si were grown by pulsed-laser-deposition (PLD) technique and were processed to fabricate ultraviolet (UV) detectors. The effects of SiC buffer layer on the structure and photoelectrical properties of ZnO films grown on Si (111) substrates were investigated by the X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL), current-voltage (*I-V*) and photoelectrical response measurements. The results showed that the SiC buffer layer can effectively improve the crystalline qualities, optical and photoelectrical properties of the ZnO thin film grown on Si substrate. It is obvious that, as a compliant substrate, SiC buffer layer makes the interface defects and interface state density reduce because the partial stress induced by large crystal lattice mismatch and thermal mismatch between ZnO and SiC can be relaxed.

Key words: ZnO films; Si(111) substrate; SiC buffer; photoelectrical property

CLC number: O472; O482.31

PACS: 78.55.Et; 78.66.Hf

PACC: 7855; 7865K

Document code: A