

文章编号: 1000-7032(2010)02-0194-05

ZnO 薄膜微结构变化对光电特性的影响

刘秉策, 刘磁辉*, 孙利杰, 易 波

(中国科学技术大学 物理系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 使用脉冲激光淀积(PLD)技术在 n 型 Si 衬底上沉积氧化锌(ZnO)薄膜,在 O₂ 气氛下对样品进行了 500 °C (Sample 1, S1), 600 °C (Sample 2, S2), 700 °C (Sample 3, S3) 和 800 °C (Sample 4, S4) 退火,随后进行了 X 射线衍射(XRD)谱,椭圆光折射率,热激电流(TSC)和电容-电压(C-V)的测量。研究发现:S1 中晶界的电子陷阱由高浓度的深能级杂质(Zn_i)提供的电子填充,该能级位于 $E_T = E_C - 0.24 \pm 0.08$ eV。S3 中出现与中性施主(D⁰)有关的深能级中心,其 $E_T = E_C - 0.13 \pm 0.03$ eV,推测 D⁰ 的出现与高温氧气条件退火下晶界处形成的复合体缺陷有关。XRD 和椭圆光折射率测量结果表明:氧气对 ZnO 薄膜微结构的修饰是改变 ZnO/Si 结构光电特性的主要因素。

关键词: ZnO 多晶薄膜; 晶粒界; 深能级缺陷; 光电特性

中图分类号: O472.3; O472.4 **PACS:** 71.55. Gs; 73.40. Lq **PACC:** 7155G; 7340L **文献标识码:** A

1 引 言

ZnO 是一种直接带隙的 II-VI 族化合物半导体材料,室温下的带宽为 3.37 eV,并具有 60 meV 的激子束缚能。ZnO 材料具有低介电常数、高化学稳定性、良好的机电耦合性和光电、压电性能,且对衬底材料没有苛刻的要求,容易成膜,以上优异的特性使得 ZnO 被认为是一种很有前途的光电器件材料^[1]。

非掺杂 ZnO 通常是一种典型的 n 型半导体,这归结于 ZnO 中的结构缺陷^[2]。由于 ZnO 与 Si 之间存在大的晶格失配,ZnO 沉积在 Si 衬底上通常形成多晶结构,存在晶界是 ZnO/Si 结构的重要特征^[3]。由于晶界的化学和物理特性十分复杂,会引起许多效应,因此晶界及其微结构的变化对 ZnO/Si 的光电特性有着重要的影响。

本文利用 XRD、TSC 和椭圆光折射率测量方法,研究了 ZnO/Si 异质结构中的微结构在氧气氛不同温度退火条件下的变化及其对光电特性的影响。

2 样品制备与测量

用 PLD 技术在 n-Si(100)衬底($\rho = 6 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$)

上沉积 ZnO 薄膜。沉积过程中衬底温度保持 300 °C,时间 60 min,激光能量 60 mJ/脉冲,薄膜厚度约 400 nm,真空度 133.3 Pa。最后在氧气氛下 500 ~ 800 °C 对试样进行退火处理 60 min。

使用 CTG-1 型高频 C-V 测试仪进行 C-V 测量,TSC 测量的温度变化范围为 77 ~ 355 K。使用钢形成欧姆接触,在整个电学性质测量过程中,样品置于避光的屏蔽样品架内。更加详细测量方法和装置说明参见文献[4]。XRD 结果由对称的 Ge(220)作为单色仪,Philips X'Pert 双晶衍射仪测量。薄膜折射率测量在 TP-77 型椭圆仪上进行。

3 结果与讨论

图 1 是 PLD 方法制备的 ZnO/Si 薄膜在氧气氛不同温度条件下退火后测量得到的 XRD 图。

由图可见,退火后样品都有良好的 c 轴择优取向。根据 Scherrer 公式

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

其中,D 是平均晶粒尺寸, λ 是 X 射线波长,k 是 Scherrer 常数, θ 为布拉格衍射角, β 为衍射峰的半峰全宽。计算得到样品的平均晶粒尺寸分别为 33 nm(S1),31 nm(S2),35 nm(S3),38 nm(S4)。

收稿日期: 2009-11-01; 修订日期: 2010-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(50472009,10474091,50532070)资助项目

作者简介: 刘秉策(1981-),男,安徽合肥人,博士生,主要从事宽禁带半导体器件模型和光电性质的研究。

E-mail: bcliu@mail.ustc.edu.cn, Tel: (0551)3606004

*: 通讯联系人; chliu@ustc.edu.cn, Tel: (0551)3606004

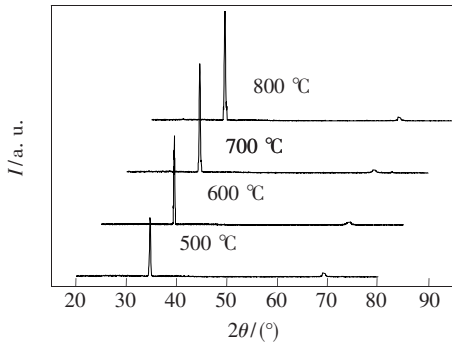


图 1 不同温度退火样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the ZnO films annealed under different temperature

当退火温度高于 600 °C 后,样品的平均晶粒尺寸随着退火温度的升高略有增大,同时 ZnO (002) 衍射峰强度也随着退火温度升高逐渐增强。这是由于退火给晶粒间质量传输与转移提供热激活能,使得小晶粒相互融合形成大的晶粒,晶粒的取向性和结晶度等微结构都明显变好,并且 O₂ 气氛下退火,ZnO 中本征缺陷(O 空位 V_O 和 Zn 填隙 Zn_i)随氧分压(P_{O₂})的变化有下述关系^[5]:

$$\frac{1}{2}O_2 + V_O \rightarrow O, [V_O] \propto P_{O_2}^{-1/2}, \quad (2)$$

$$Zn_i + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow V_{Zn} + O, [Zn_i] \propto P_{O_2}^{-1/2}, \quad (3)$$

式(2)和式(3)表明[V_O]和[Zn_i]随着 P_{O₂} 的增加而减少。作为一种化合物半导体,ZnO 中 Zn:O 通常偏离化学计量比,晶粒内部出现本征缺陷,即存在过剩的 V_O 或 Zn_i,这也是未掺杂的 ZnO 通常是 n 型半导体的原因。在氧气氛下退火,由于 O(g)在晶界中有着较大扩散系数,O(g)首先进入 ZnO 的晶粒间界,然后在晶粒表面处与晶格发生反应。非化学计量的氧原子偏聚在界面,导致晶粒表面下一定深度内的自由电子将被晶界受主表面态[O₂⁻(s) 或 O⁻(s)]捕获,形成包含有未填充的电子陷阱的带负电的晶界界面层和相对应的电子耗尽层,这样就形成了晶界势垒。多晶 ZnO 晶界的势垒特性,可以用双肖特基模型来描述^[6]。为了解氧气条件下退火对 ZnO 晶界微结构的修饰,对所有退火后的样品进行了椭圆特性测量,结果列于表 1 中。很明显,随着退火温度升高,ZnO 薄膜的折射率(n_x)逐渐趋向于 ZnO 单晶。

表 1 四种退火温度样品的 TSC, C-V 和椭圆测量结果

Table 1 The results of TSC, C-V and ellipsometry for all annealed samples

测量结果	S1	S2	S3	S4
表观势垒高度 (Φ _B)	(1.21 ± 0.03) eV	(1.07 ± 0.02) eV	(0.86 ± 0.02) eV	(0.64 ± 0.01) eV
耗尽层施主杂质浓度 (N _i)	4.6 × 10 ¹⁴ /cm ⁻³	7.8 × 10 ¹³ /cm ⁻³	5.9 × 10 ¹³ /cm ⁻³	7.2 × 10 ¹⁴ /cm ⁻³
椭圆折射率 (n _x)	1.47 ± 0.05	1.84 ± 0.02	2.05 ± 0.026	2.12 ± 0.01
深能级位置 (eV)	0.24 ± 0.08		0.13 ± 0.03	

图 2 中是 S1 和 S3 的 TSC 测量曲线。可以看到 S1 和 S3 的 I-T 特性受到热激发射电流的控制,

表现出同测量温度密切相关的特性。对图 2 (a)使用 Arrhenius 作图,得到图 2(b),由拟合图

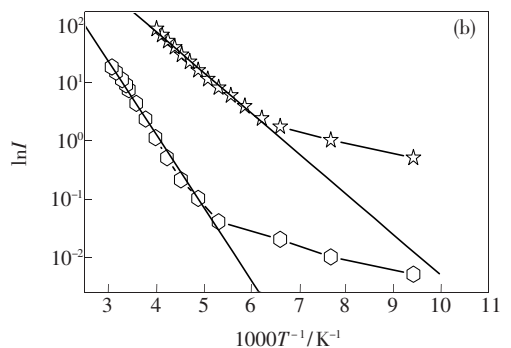
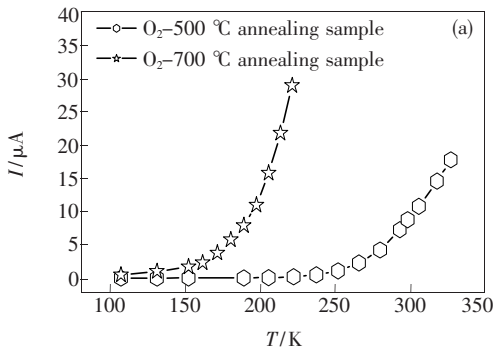


图 2 (a) S1 和 S3 的热激电流曲线, (b) S1 和 S3 的热激电流曲线的 Arrhenius 图。

Fig. 2 (a) TSC curves of S1 and S3, (b) Arrhenius plot of TSC curves of S1 and S3.

2(b) 中线性部分, 得到 S1 中有一个 $E_T = E_C - 0.24 \pm 0.08$ eV 的深能级中心, 而在 S3 中则出现了 $E_T = E_C - 0.13 \pm 0.03$ eV 的深能级中心。

V_0 和 Zn_i 缺陷在 ZnO 中通常形成深能级中心。文献[7]报道了利用深能级瞬态谱 (DLTS) 研究了 Al 和 Ag 掺杂的 ZnO 材料, 得到一个与掺杂杂质无关的深能级中心 $E_C - 0.25 \pm 0.01$ eV, 并且证明其起源于 Zn_i 。我们在对 Si 衬底上沉积的 Li 掺杂的 ZnO 薄膜施主-受主发光研究中, 使用 DLTS 和 TSC 测量方法也得到了相同的深能级中心^[8]。

图 3 给出所有退火样品的 $C-V$ 测量曲线。由于 ZnO/Si 结构中的 ZnO 晶粒近表面层中施主载流子密度低于体内, 而与 Si 衬底相接触的 ZnO 多晶层一侧中表面层内的载流子密度更低^[9]。因此, 高频 $C-V$ 测量时, 可认为 Si 衬底一侧空间电荷区厚度变化相对较小, 而 ZnO 晶粒近表面层空间电荷区的厚度随偏压改变而有着明显的改变。

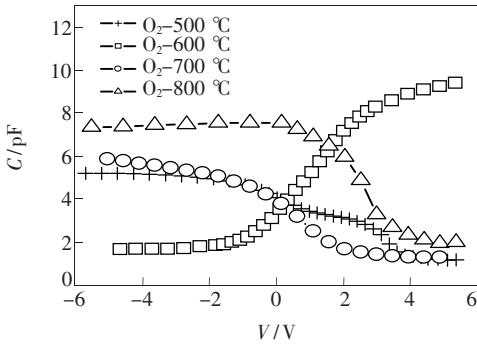


图 3 不同退火条件下的样品的 $C-V$ 曲线

Fig. 3 $C-V$ curves of samples with various annealing temperature

S1 的 $C-V$ 曲线在负偏压区出现平台和拖尾现象, 表明 S1 中的 ZnO/Si 异质结构界面处有较高浓度电子陷阱存在。当反向偏压造成的表面态能级弯曲到表面费米能级以下时, 它们将被电子填充成为负电荷。这种表面态能级的充放电现象引起 $C-V$ 曲线的滞后和拖影现象的出现^[10]。利用下面关系式

$$N_i = \frac{2}{q\epsilon_s\epsilon_0 A^2} \left[\frac{1}{d(c^{-2})/dV} \right], \quad (4)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(\Phi_B + V_R - kT/q)}{q\epsilon_s\epsilon_0 A^2 N_i}, \quad (5)$$

可分别计算出不同退火条件下样品的晶界耗尽层中施主杂质浓度 N_i 和异质结构的表观势垒高度

$e\Phi_B$, 具体的结果列在表 1 中。注意到 S2 的 $C-V$ 曲线发生了反型, 同时考虑到 S2 的平均晶粒尺寸是所有退火条件下最小的, 平均晶粒尺寸越小, 意味着晶界也就越多, 具有更大的界面态密度, 对晶界层表面费米能级的影响也就越大。由于是 n 型 Si 衬底上沉积的 ZnO 薄膜, 所以构成的是同型异质结构, 其电学特性直接由 ZnO 晶粒-界面态-Si 结构决定^[11]。所以, 推测 S2 的 $C-V$ 曲线反型, 可能是由于高密度的界面态所导致, 具体产生的机理还有待于作深入的研究。

由表 1 中 $C-V$ 测量结果, 当退火的温度低于 800 °C, 样品的施主杂质浓度 N_i 随退火温度升高而减小。TSC 测量结果显示 S1 中有 $E_C - 0.24 \pm 0.08$ eV 能级的存在, 使我们有理由相信晶界耗尽层施主杂质主要来源于 Zn_i 。在氧气中退火, 一方面 ZnO 薄膜中的 V_0 被补偿, 另一方面 $O(g)$ 与 Zn_i 结合生成热稳定的 ZnO 使得 $[Zn_i]$ 降低, 这就解释了 $C-V$ 测量得到晶界耗尽层施主杂质浓度随退火温度升高而减小, 这也与方程(2)和(3)中 $[V_0]$ 和 $[Zn_i]$ 变化相一致。

利用 TSC 方法 S3 中得到一个 $E_C - 0.13 \pm 0.03$ eV 深能级中心。文献[12]曾报道了利用 DLTS 和 TSC 方法研究用 MOCVD 方法制备经 O_2 气氛下 700 °C 退火后的 ZnO/p-Si 样品, 也得到 ZnO 薄膜中有 $E_C - 0.13$ eV 深能级中心的存在, 并且指出这是一个局域态辐射中心 (D^0) 与晶核的最佳取向度和晶粒度有关, 并随着晶界状况和表面粗糙度发生变化, 具有结构缺陷发光特点。由于两种条件下 $E_C - 0.13$ eV 深能级中心都是在 O_2 气氛下 700 °C 热退火后被观察到, 我们推测其可能与晶界处形成的复合体缺陷有关。

S4 的 $C-V$ 结果显示晶界耗尽层中施主杂质浓度增大, 但势垒高度依然降低。考虑到 D^0 深能级的出现对载流子的贡献, 以及 ZnO 在高温下发生分解并且晶粒表面吸附氧的解吸附使晶界受主表面态的减少, 该变化可以得到合理的解释^[13]。

通常 ZnO 薄膜的折射率 (n_x) 小于 ZnO 单晶, 这个差异被认为由多晶 ZnO 薄膜中晶粒界电场引起, 并且与 ZnO 薄膜之间的化学计量比偏离程度和成分起伏有关。由表 1, 退火温度升高到 700 °C 时, 样品的 n_x 已基本趋向于单晶 ZnO, 同时由 $C-V$ 测量结果可以看到, 晶界耗尽区施主杂质浓度减小, 晶界势垒下降。这是由于 O_2 气氛条件的

高温热退火的结果。一方面, O_2 对 ZnO 中本征缺陷有修饰作用, 使得 ZnO 晶粒的化学计量比的偏离得到了很好的改善, ZnO 薄膜趋向于接近理想配比, 晶格中缺陷中心引起的吸收损耗减少, 从而消光系数 k 减小, 但也导致了 ZnO 中 n 型载流子浓度的减小^[14]。而晶界势垒高度与 Zn_i 和界受主表面态浓度 [O_2^- (s) 或 O^- (s)] 直接相关^[15], 两者的减少都会引起晶界势垒的降低和晶界电场强度减弱; 另一方面, 由于晶界处存在耗尽层, 因此介电常数受到晶粒尺寸影响, 其值随晶粒尺寸的增大而增大, 退火过程使得小晶粒相互融合形成较大尺寸的晶粒, 并且使得晶粒界数目减少。此外, 随着退火温度的升高, O (g) 扩散到 ZnO/Si 结构中的 Si-ZnO 界面处, 在那里与由 ZnO

和 Si 之间晶格失配所产生的悬挂键反应, 形成稳定 Si—O 键, 使得界面缺陷减少, 起到缓冲作用。通过上述 O_2 退火过程改善晶粒界的微结构, 使得晶界电势垒影响减弱, 改善了 ZnO 薄膜光电特性。

4 结 论

利用 PLD 方法沉积了 Si 基 ZnO 薄膜, 通过结构和电学特性的测量, 研究了在 O_2 气氛下退火温度对 ZnO 薄膜微结构的改善。研究得到: O_2 气氛下 700 °C 退火, ZnO 薄膜中出现施主深能级局域态辐射中心 D^0 。高温下 O_2 对 ZnO 薄膜中本征缺陷的修饰, 可以明显的改善 ZnO 薄膜的光电特性, 这对 ZnO 薄膜的发光是有利的。

参 考 文 献:

- [1] Özgür Ü, Alivor Ya I, Liu C, *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(4):041301-1-103.
- [2] Kohan A F, Ceder G, Morgan D, *et al.* First-principles study of native point defects in ZnO [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(22):15019-15027.
- [3] Fu Z X, Lin B X, Zu J. Photoluminescence and structure of the ZnO films deposited on Si substrates by metal-organic chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **402**(1-2):302-306.
- [4] Liu C H, Chen Y L, Lin B X, *et al.* Electrical properties of ZnO/Si heterostructure [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2001, **18**(8):1108-1113.
- [5] Kim H S, Jung E S, Lee W J, *et al.* Effects of oxygen concentration on the electrical properties of ZnO films [J]. *Ceramics International*, 2008, **34**(4):1097-1101.
- [6] Simpson J C, Cordaro J F. Characterization of deep levels in zinc oxide [J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**(5):1781-1783.
- [7] Fan J W, Freer R. Deep level transient spectroscopy of zinc oxide varistors doped with aluminum oxide and/or silver oxide [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**(10):2663-2668.
- [8] Liu C H, Xu X Q, Zhong Z, *et al.* Donor-accepter luminescence in ZnO: LiCl/p-Si films [J]. *Chin. J. Semiconductor* (半导体学报), 2007, **28**(z1):171-174 (in Chinese).
- [9] Tang X, Clauzonier A, Campbell H I, *et al.* Electrical characterization of zinc oxide thin films by electro chemical capacitance-voltage profiling [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(16):3043-3045.
- [10] Schroder D K, Guldborg J. Interpretation of surface and bulk effects using the pulsed MIS capacitor [J]. *Solid-State Electronics*, 1971, **14**(12):1285-1297.
- [11] Liu E K, Zhu B S, Luo J S. *Semiconductor Physics* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1994, 241 (in Chinese).
- [12] Liu C H, Liu B C, Fu Z X, *et al.* Electrical and deep levels characteristics of ZnO/Si heterostructure by MOCVD deposition [J]. *Chin. Phys. B*, 2008, **17**(6):2292-2296.
- [13] Liu C H, Su J F, Zhang W Y, *et al.* The investigation of ellipsometry and DLTS characteristic for the ZnO films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):495-498 (in Chinese).
- [14] He H B, Yi K, Fan Z X. Optical properties of ZnO films [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(6):799-802 (in Chinese).
- [15] Cevdet C, Mehmet B, Hasan E. Temperature dependence of current-voltage characteristics of Sn/p-GaTe Schottky diodes [J]. *Appl. Surface Science*, 2003, **211**(1-4):360-366.

Influence of ZnO Microstructure Variation on Its Photoelectricity Characteristics

LIU Bing-ce, LIU Ci-hui, SUN Li-jie, YI Bo

(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: ZnO/n-Si heterostructures were fabricated using pulsed laser deposition (PLD), and then samples were annealed at 500 °C (S1), 600 °C (S2), 700 °C (S3) and 800 °C (S4) at oxygen ambience for 1 h, respectively. ZnO film deposited on Si substrates usually forms into polycrystalline structure, leading to barrier at the ZnO grain boundary. The grain boundary has a great influence on photoelectricity of ZnO film, but so far as we known, there are no reports in detail about this aspect. In order to clarify the influence of grain boundary variation on the photoelectricity characteristics of ZnO films, we performed thermally stimulated current (TSC), current-voltage ($C-V$), X-ray diffraction (XRD) and ellipsometry measurements.

The results showed that a deep level center located at $E_c - 0.24 \pm 0.08$ eV is obtained by TSC in S1, which is related to an intrinsic defect. The surface states of the ZnO grains, which have acceptor behavior and capture electrons from defects, result in the formation of grain barriers. A neutral donor deep level center (D^0) located at $E_c - 0.13 \pm 0.03$ eV appears as the annealing temperature reaches to 700 °C. It could be due to the D^0 complex defect in grain boundary that has a relationship with high temperature oxygen treatment. Combined with XRD and ellipsometry results, it was evident that, after oxygen annealing, the microstructure of ZnO films is improved and the stoichiometric deviation which dominated the photoelectricity characteristics of the ZnO films.

Key words: ZnO thin films; grains boundary; deep levels; photoelectricity characteristics

CLC number: O472.3; O472.4 **PACS:** 71.55.Gs; 73.40.Lq **PACC:** 7155G; 7340L **Document code:** A