

文章编号: 1000-324X(2006)03-0701-06

PLD 法生长高质量 ZnO 薄膜及其光电导特性研究

边继明^{1,2}, 李效民¹, 赵俊亮^{1,2}, 于伟东¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用脉冲激光沉积 (PLD) 法在单晶 Si(100) 衬底上生长 ZnO 薄膜, 以 X 射线衍射 (XRD) 和场发射扫描电镜 (SEM) 等手段分析了所得 ZnO 薄膜的晶体结构和微观形貌. 结果表明, 随着衬底温度和薄膜生长时氧分压的增加, ZnO 薄膜的晶体结构和化学计量比得到显著改善. 优化工艺 (700°C, 20Pa) 下生长的 ZnO 薄膜呈 *c* 轴高度择优取向, 柱状晶垂直衬底表面生长, 结构致密均匀. 以不同暗电阻的 ZnO 薄膜为材料, 利用剥离 (lift-off) 技术制备了 MSM 结构 ZnO 光电导型紫外探测器. 紫外光照射前后的 *I*-*V* 特性测试表明 ZnO 薄膜产生非常明显的光电导现象, 分析了其光电响应机理.

关键词: ZnO 薄膜; 脉冲激光沉积; 光电导紫外探测器; 光电响应机理

中图分类号: TN957 **文献标识码:** A

1 引言

氧化锌是一种新型的 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 3.37eV, 激子结合能高达 60meV, 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 (LEDs) 和激光二极管 (LDs) 等光电子器件^[1~3]. 因此, ZnO 成为继 GaN 之后, 蓝紫光宽禁带半导体光电材料的又一研究热点. 多种方法可用于制备 ZnO 薄膜, 如脉冲激光沉积法 (PLD)、化学气相沉积法 (CVD)、磁控溅射法、溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 和喷雾热分解法等. 其中 PLD 法是近年来快速发展起来的一种新型的薄膜制备方法, 具有生长环境稳定且生长条件可控、工艺参数可实现精确控制、易于实现定向生长等突出优点^[4]. 因此, 利用 PLD 法生长 ZnO 薄膜, 对于开发 ZnO 薄膜在光电子器件领域的潜在用途具有重要意义.

紫外光电探测器是许多应用领域的关键元件, 这些应用包括天文学、导弹预警和跟踪、测量系统火焰传感, 以及地对空、空对空光通信和信号处理等. 紫外探测器和红外探测器还可以组成双色探测系统, 目前有研究表明由战斗机抛出的红外干扰弹具有一定波段的紫外辐射, 双色探测器能较好的识别目标和干扰弹^[5~7]. 以前的紫外光探测器主要使用 Si 材料制作 Si 增强紫外光探测器, 但这有几个不可忽视的问题^[8]:

1. Si 增强紫外光探测器对可见光有很强的吸收, 作为只对紫外光产生响应的器件, 必须有一个非常复杂的滤光系统, 以除去可见光部分的干扰.

收稿日期: 2005-04-01, **收到修改稿日期:** 2005-09-09

基金项目: 光电信息功能材料重大研究计划 (90401010); 上海市科技发展基金 (046105009)

作者简介: 边继明 (1973-), 男, 博士研究生. E-mail: jmbian@mail.sic.ac.cn

2. Si 对紫外光的吸收特别强, 使紫外光透入深度很浅, 影响了 Si 增强紫外光探测器量子效率的提高.

3. Si 材料的抗辐射能力不够强, 使 Si 增强紫外光探测器在太空中的应用受到了一定的限制.

使用 ZnO 基紫外探测器能避免 Si 增强紫外探测器的这些弱点: 1) ZnO 不吸收可见光, 做成的紫外光探测器可以做到可见光盲, 不需要滤光系统. 2) 不需要做成浅结, 这样可以大大提高量子效率. 3) ZnO 的抗辐射能力很强, 可以在探索宇宙奥秘方面发挥作用. 目前文献上报到的光电导性和肖特基型 ZnO 紫外探测器一般都基于蓝宝石衬底^[9,10], 但是蓝宝石价格昂贵、不导电、不易加工, 如果能在硅衬底上生长 ZnO 薄膜, 不仅可以降低成本, 而且可以将光电子器件与传统的硅平面工艺相结合, 有望实现光电集成的器件.

本文研究了 PLD 法沉积 ZnO 薄膜过程中衬底温度和氧气压对薄膜结构的影响, 通过优化 PLD 法的工艺条件, 在单晶 Si(100) 衬底上得到了 *c* 轴高度择优取向的高质量 ZnO 薄膜. 并以此材料采用剥离技术制备了 ZnO 光电导型紫外探测器原型器件. 因为光电导型探测器是最简单的一种探测器, 对它的研究是研究其他各种类型探测器 (如 p-n 结型、p-i-n 型、光伏型探测器) 的基础.

2 实验

采用 PLD 法生长 ZnO 薄膜. 激光器为德国 Lamda Physik 公司的 Lamda Physik LPX KrF 受激准分子激光器, 激光输出波长为 248nm, 频率 5Hz, 激光能量密度约 5J/cm². 选用高纯 ZnO 陶瓷靶 (99.99%), 衬底选用单晶 Si(100), 首先用氢氟酸、蒸馏水、乙醇体积比为 1:1:10 的溶液浸泡 2min, 以除去 Si 表面沾附的氧化物; 然后依次用丙酮、乙醇、去离子水冲洗后吹干. 清洗好的衬底迅速放入生长室. 生长室内配备有可旋转的靶托架和衬底加热器, 靶台可旋转以确保均匀熔蒸, 样品台和靶材间的距离控制在 5cm. 真空系统由两级泵组成: 机械泵和涡轮分子泵, 真空度最高可达 10⁻⁵Pa. 脉冲激光束通过光学窗口进入生长室入射到靶材表面, 使靶材局部瞬间

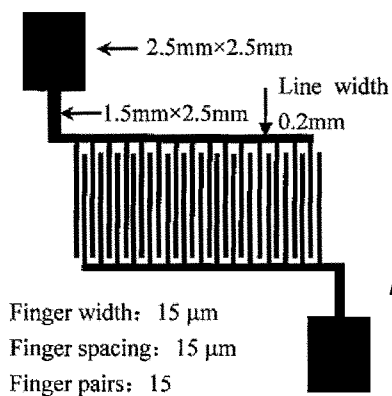


图 1 MSM 结构 ZnO 紫外光电探测器的平面插指状电极示意图

Fig. 1 Schematic diagram of interdigital electrode configuration for ZnO UV photoconductive detectors with MSM structure

加热, 从而使靶面融熔蒸发出含有靶材成分原子、分子、或分子团簇射向衬底表面并淀积成膜. 采用 D/MAX-2550V X 射线衍射仪 (Cu K α) 分析薄膜的结晶结构, 采用 JSM-6700F 场发射扫描电镜 (FESEM) 观察薄膜表面和断面的微观结构. 以优化工艺下生长的高质量 ZnO 薄膜为基制备光电导型紫外探测器. 为了清除表面氧化层和吸附层, 光刻前对薄膜样品进行了化学和物理清洗. 由于 ZnO 薄膜耐酸碱腐蚀性差, 用传统湿化学法光刻会腐蚀 ZnO 薄膜表面, 从而使器件性能变差. 为此, 我们采用 lift-off 技术在薄膜表面得到插指电极图形. 单个探测单元插指电极示意图如图 1 所示. 参照金属半导体接触理论, 采用电子束蒸发方式制备了 Ti/Pt/Au(200Å/100Å/2000Å) 复合金属电极. 为

了改善电极与薄膜的欧姆接触特性, 样品在较高温度 (600°C) 下进行了合金化处理。

3 结果和讨论

3.1 PLD法生长高阻 ZnO 薄膜工艺参数的优化

为了生长高质量的 ZnO 薄膜, 首先对 PLD 法生长薄膜的工艺条件进行了优化. 在不同衬底温度和不同氧分压下生长了 ZnO 薄膜, XRD 分析结果如图 2 所示. 可以看出, 即使在较低的衬底温度 (200°C) 下薄膜也只呈现 (002) 晶面取向, 表明其晶粒的生长方向是六角密排面的 c 轴垂直于衬底, 即 c 轴高度择优取向生长. 随着衬底温度的升高, (002) 峰半高宽 (FWHM) 变窄, 表明薄膜结晶性能提高. 这是因为在 PLD 法制备薄膜的过程中, 脉冲激光轰击靶材而产生的各种粒子迁移到基片以后, 大部分粒子附着在基片上, 并在基片上发生迁移、成核、结晶和成膜过程. 衬底温度越高, 各种粒子的迁移能就越大, 有利于成核和结晶. 从图中还可以看出, 当沉积时的氧分压从 0.05Pa 增加到 20Pa 时, (002) 峰半高宽 (FWHM) 变窄, 表明薄膜结晶性能随氧分压的增强而提高. 实验中观察到, 真空腔内的氧分压对薄膜沉积过程最直观的影响是对脉冲激光所激发的等离子体形状的影响. 当氧分压超过 20Pa 时, 由于等离子体中的粒子动能损失迅速, 等离子体可能不能到达衬底表面, 导致薄膜生长效率很低. 而且从薄膜生长动力学分析, 粒子的动能太低也不利于薄膜的成核与生长.

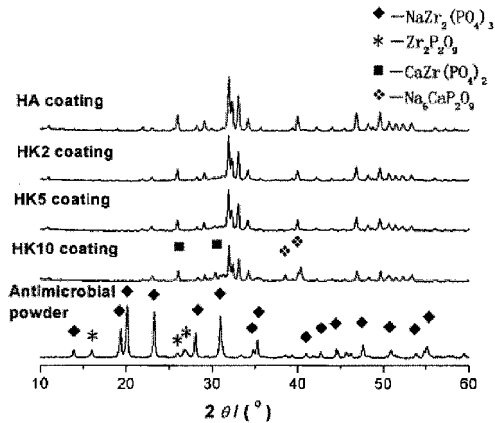


图 2 Si(100) 上不同衬底温度不同氧分压下的 ZnO 薄膜

Fig. 2 XRD patterns of ZnO films grown on silicon at different substrate temperatures and different oxygen pressure

(a) 200°C, 0.05Pa; (b) 200°C, 20Pa; (c) 700°C, 0.05Pa; (d) 700°C, 20Pa

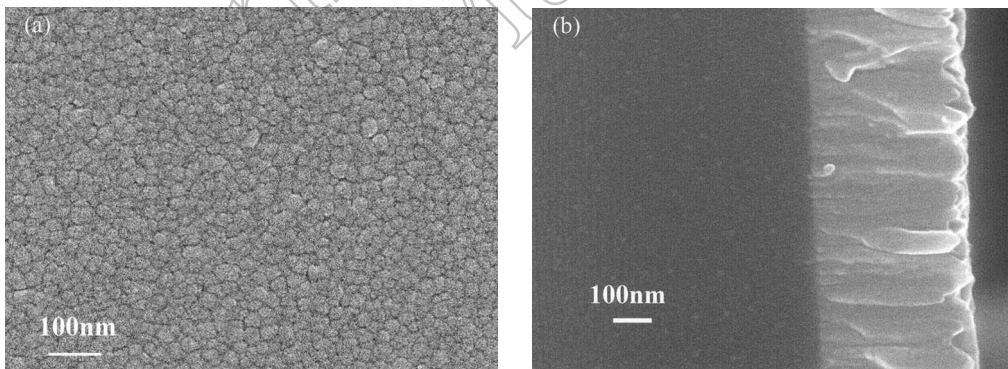


图 3 优化工艺 (700°C, 20Pa) 下 PLD 法生长 ZnO 薄膜的表面与断面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of ZnO films grown on Si(100) by PLD under optimized conditions (700°C, 20Pa)

(a) Surface image; (b) Cross-section image

基于以上分析我们认为衬底温度 700°C, 氧气分压 20Pa 是 PLD 法生长 ZnO 薄膜的最佳工艺条件. 对此条件下生长的 ZnO 薄膜进行了 SEM 微观形貌表征, 如图 3 所示. 清楚地表明所生长的 ZnO 薄膜表面光滑平整, 晶粒尺寸均匀, 平均粒度为 20~30nm, 结构均匀致密, 无孔洞或缺陷生成, 薄膜与衬底结合致密. 另外, 从 SEM 断面照片可以看出非常致密的柱状晶垂直于衬底生长, 这与 XRD 的分析结果是一致的.

3.2 MSM结构 ZnO 基紫外探测器光电响应性能

由于光电导型探测器的电信号由两部分组成:

$$\sigma = e[\mu_n(n_0 + \delta_n) + \mu_p(p_0 + \delta_p)] = \sigma_0 + \Delta\sigma$$

其中 σ_0 和 $\Delta\sigma$ 分别为探测器的暗电导和光电导^[9,10]. 为了提高光电导型探测器的信噪比和光响应, 就必须降低暗电导 σ_0 . 在以前的研究中, 我们发现用 PLD 方法在较高氧分压下生长的 ZnO 薄膜的电阻率较高, 暗电导很低, 能够很好地抑制器件的暗电流, 实现较高的信噪比, 因而适合于制备高性能的 ZnO 基紫外探测器^[4]. 图 4 是 PLD 法 700°C 时在较低氧分压 ($\sim 10^{-2}$ Pa) 和较高氧分压 (20Pa) 下制备的 ZnO 紫外探测器, 在紫外光照射前后的 $I-V$ 曲线对比. 较低氧分压和较高氧分压下制备的样品暗电阻分别为 1k Ω 和 30k Ω . 从良好的线性关系可以清楚地看出, 复合金属电极与薄膜形成很好的欧姆接触, 并且样品在紫外光灯照射下电阻大大降低, 即产生明显光电导现象. 优化工艺 (700°C, 20Pa) 下生长的 ZnO 薄膜样品因其本身暗电阻较大, 光电导效应也更明显.

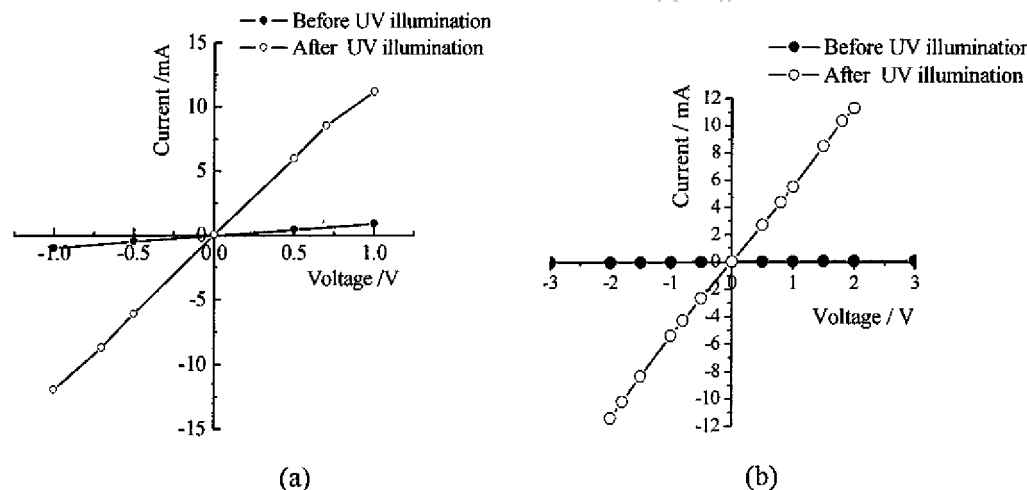


图 4 MSM 结构 ZnO 紫外探测器紫外光照射前后 $I-V$ 曲线对比

Fig. 4 Comparison of $I-V$ characteristics for ZnO UV photoconductive detectors with MSM structure
The dark resistivity is (a) 1k Ω , (b) 30k Ω

3.3 光电响应机理分析

光电导探测器本质上是一个辐射敏感电阻器, 其工作原理示于图 5. 一个能量大于带隙的光子被吸收而产生一个电子和空穴对 ($h\nu \rightarrow h^+ + e^-$), 电子-空穴对在电场中分离形成光电流, 光生载流子被欧姆接触电极收集产生电信号. 对于高阻光电导探测器来说, 择优采用恒定电压电路, 探测到的信号为偏压电路中电流的变化. 对于 ZnO 薄膜来说, 光电响应还来源于光照时被吸附在表面的氧原子的光脱附和光关闭后氧的再吸附:



此过程是一个很缓慢的物理过程. ZnO 的光反应实际上包括快速和慢速两个程, 即电子空穴对的产生过程和氧吸收和光解析过程. 我们制备的 ZnO 薄膜紫外探测器响应时间很长, 表明后者起主要作用. 要想得到实用的 ZnO 紫外探测器材料, 必须稳定其表面结构以阻止或减少氧的吸附和光照时氧的解吸.

已有研究表明, 当 ZnO 薄膜在含 N_2 气氛下外延生长时, 氮原子会渗入 ZnO 薄膜, 占据氧原子挥发形成的空位. 氮原子束缚氧空位产生的电子, 因而有效地抑制了薄膜表面对气体的吸附, 提高了薄膜表面的稳定性, 使 ZnO 探测器有更高的电阻和更好的光电响应^[11]. 另外, 为了防止表面气体吸附, 应当对探测器表面进行保护, 如在薄膜表面生长一层透明、绝缘的 SiO_2 保护层, 使薄膜与空气隔离, 可提高探测器的响应对比度. 有关这方面的工作正在进行.

4 结论

采用脉冲激光沉积 (PLD) 法在单晶 Si(100) 衬底上生长 ZnO 薄膜, 随着衬底温度和薄膜生长时氧分压的增大, ZnO 薄膜的晶体结构和化学计量比得到显著改善. 优化工艺 (700°C, 20Pa) 下生长的 ZnO 薄膜呈 c 轴高度择优取向, 柱状晶垂直衬底表面生长, 结构致密均匀. 以不同暗电阻的 ZnO 薄膜为材料, 采用剥离 (lift-off) 光刻技术制备了 MSM 结构 ZnO 光电导型紫外探测器. 紫外光照射前后 $I-V$ 曲线对比表明, 复合金属电极与薄膜形成很好的欧姆接触, 样品在紫外光灯照射下产生明显光电导现象. 样品本身暗电阻越大, 光电导效应更明显. 对 MSM 结构 ZnO 基紫外光电导型探测器的研究, 是开发 ZnO 基紫外探测器的第一阶段, 为其他各种类型探测器 (如 p-n 结型、p-i-n 型、光伏型探测器) 的研究提供了基础.

参考文献

- [1] Service R F. *Science*, 1997, **276**(9): 895.
- [2] Bian J M, Li X M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(4): 541-543.
- [3] Bian J M, Li X M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(18): 4070-4072.
- [4] Zhao J L, Li X M, et al. *J. Cryst. Growth*, 2005, **276**: 507-512.
- [5] Razeghi M, Rogalski A. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(10): 7433-7473.
- [6] Liu Y, Gorla R C, et al. *J. Elec. Mater.*, 2000, **29**(1): 60-64.
- [7] Nuri W E, Jun Z, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(17): 3702-3704.
- [8] 王 俊, 赵德刚, 等. 中国科学, 2003, **33**(1): 34-38.
- [9] Liang S. *J. Cryst. Growth*, 2001, **225**: 110-113.
- [10] Basak D, Amin G. *J. Cryst. Growth*, 2003, **256**: 73-77.
- [11] Wei Yang. Dissertation of University of Maryland, USA, 2002.

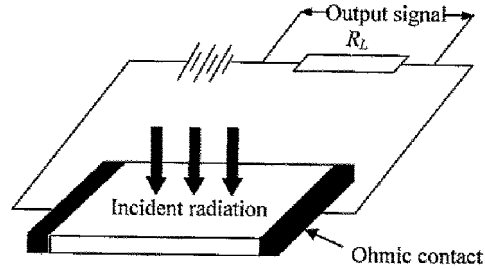


图 5 光电导探测器的工作原理和偏压电路
Fig. 5 Performance mechanism of photoconductive detectors and bias voltage circuit

Growth of High Quality ZnO Films by Pulsed Laser Deposition and Its Photoresponsivity Characteristics

BIAN Ji-Ming^{1,2}, LI Xiao-Min¹, ZHAO Jun-Liang^{1,2}, YU Wei-Dong¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Highly *c*-axis oriented ZnO thin films were grown on Si (100) substrate by pulsed laser deposition (PLD) technique. X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) were employed to analyze the crystalline and microscopic structure of the films. Results show that with the increase of substrate temperature and oxygen pressure, the crystallinity is enhanced and the film presents smooth, dense and uniformed microstructure, and strong interface bonding with substrate under optimal conditions. The photoconductive UV detectors based on ZnO films with interdigital (IDT) configuration were fabricated by the lift-off photo-etching method. The $I-V$ characteristics of the detectors before and after ultraviolet illumination were also investigated, indicating a good ohmic behavior between electrodes and ZnO films, and significant photoresponsivity was observed under UV illumination.

Key words ZnO film; pulsed laser deposition (PLD); photoconductive UV detector; photoresponsivity mechanism