

研究与试制

ZnO 薄膜紫外光敏特性及晶界势垒的研究

何俊刚, 陈 环, 王 莉, 刘志宇, 傅 刚

(广州大学 物理与电子工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 以二水合醋酸锌为原料, 采用 sol-gel 法在石英衬底上制备了 ZnO 薄膜。用 AFM 观察表面形貌, 通过测量真空条件下不同温度热处理后薄膜的 I - V 特性, 拟合计算晶界势垒高度。研究了热处理温度对 ZnO 薄膜性能的影响。结果表明: 经 650 °C 热处理制备的 ZnO 薄膜样品具有较佳性能, 结构均匀致密, 粒径分布为 20~32 nm。在 10 V 偏压和 1.24×10^{-3} W/cm² 光强下, 紫外光灵敏度为 43.95; 无光照条件下晶界势垒高度为 0.079 eV。紫外光照使晶界势垒高度下降为 0.011 eV, 薄膜的紫外光灵敏度与势垒高度的相对变化密切相关。

关键词: ZnO 薄膜; 热处理温度; 紫外光灵敏度; 晶界势垒

doi: 10.3969/j.issn.1001-2028.2009.12.011

中图分类号: TM277

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 (2009) 12-0036-03

Study on the UV photo-sensitive characteristic and grain boundary barrier of ZnO thin films

HE Jungang, CHEN Huan, WANG Li, LIU Zhiyu, FU Gang

(School of Physics and Electronics Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Using $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as raw material, ZnO thin films were deposited on quartz substrates by sol-gel method. The surface morphology of the thin films was observed with AFM. The I - V characteristics of ZnO thin films were measured after different heat-treated temperatures in vacuum, then the grain boundary barrier height of the ZnO thin films was deduced. The influences of the heat-treated temperature on the performance of ZnO thin films were investigated. The results show that the properties of ZnO thin films are good heat-treated at 650 °C. The ZnO thin films are uniform and dense, and possess an average grain size of 20~30 nm. The UV sensitivity of ZnO thin film is 43.95 measured at bias of 10 V and light intensity of 1.24×10^{-3} W/cm². The grain boundary barrier height of the ZnO thin films decrease from 0.079 eV to 0.011 eV after UV illumination. The UV sensitivity of the ZnO films is closely related to such change in the grain boundary barrier height.

Key words: ZnO thin film; heat-treated temperature; UV sensitivity; grain boundary barrier

ZnO 是 II-VI 族宽带隙氧化物, 具有六角纤锌矿晶体结构, 室温带隙宽度 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 具有良好的热稳定性和化学稳定性, 是制备短波长激光器以及紫外探测器的理想材料。ZnO 基紫外光探测器有光伏型和光电导型^[1], 光电导型又称为光敏电阻, 目前的研究主要集中在工艺参数对性能的影响^[2-8], 例如优化薄膜生长工艺、改进器件结构等。研究表明, 热处理温度能改变薄膜的晶粒

大小等微观结构, 进而显著影响光电导特性, 目前, 探讨这种影响的微观机制的报道不多, 而从测量晶界势垒高度来探讨薄膜微观结构与光电性能之间关系的研究更是少见。

笔者采用 sol-gel 法在石英衬底上通过旋转涂覆等工艺制得 ZnO 薄膜, 用铟镓电极制备金属-半导体-金属 (M-S-M) 结构的光电导型紫外光敏电阻, 研究了热处理温度对 ZnO 薄膜的紫外光敏特性和微观结

收稿日期: 2009-08-21 通讯作者: 何俊刚

作者简介: 傅刚 (1957-), 男, 海南文昌人, 教授, 主要从事固体电子材料及敏感器件的研究, E-mail: fugang_gz@tom.com ;

何俊刚 (1983-), 男, 湖北武汉人, 研究生, 主要从事 ZnO 薄膜的制备及性能研究, E-mail: jungang.hd@gmail.com 。

构的影响, 进而对晶界特性进行研究, 测量了晶界势垒随热处理温度的变化和对光敏特性的影响。

1 实验

用电子天平准确称取 5.487 5 g 二水合醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, 溶于足量的乙二醇甲醚($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 中, 加入与醋酸锌等摩尔的乙醇胺[MEA]作为稳定剂, 在 60 °C 水浴中充分搅拌, 2 h 后得到透明的均质溶液, 将溶液倒入密闭容器, 密封陈化 24 h。采用旋涂方法在 1.5 cm×1.5 cm 石英片上制备薄膜, 石英片分别用热的丙酮和乙醇在超声波中清洗, 然后在稀盐酸溶液中浸泡, 取出用去离子水清洗后烘干。旋涂时在较低转速(500 r/min)向石英衬底滴加溶胶, 旋转 12 s, 然后在 4000 r/min 的转速下旋转 30 s。将所得湿膜放入马弗炉中以 1 °C/min 的升温速率升至 200 °C 保温 1 h。实验中重复旋涂 12 次, 最后在马弗炉中分别于 450, 550, 650 和 750 °C 热处理 2.5 h, 自然冷却至室温。光敏电阻的制备采用铟镓电极, 将铟镓合金均匀覆盖在 ZnO 薄膜上, 电极面积为 0.25 cm×0.50 cm, 电极间距 1 mm。

紫外光源为 Philip PL—S 型紫外灯; 采用 HP/4140A 皮安计进行紫外光敏性能和 I - V 曲线测量; 表面形貌采用精工 SPA—300HV 型原子力显微镜(dfm 模式, DF—3A 表面镀金探针); X 射线衍射分析在日本理学电机 D/Max—III A 型衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 射线)上进行。

2 结果与分析

2.1 ZnO 薄膜结构及光敏性能

不同热处理温度样品的 AFM 照片如图 1 所示。

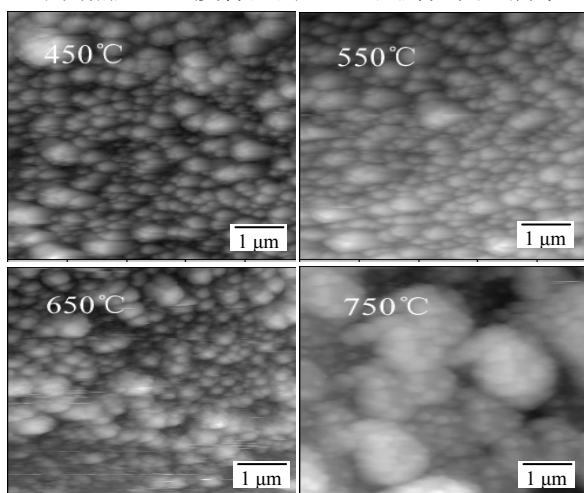


图 1 不同热处理温度 ZnO 薄膜的 AFM 照片
Fig.1 AFM images of ZnO thin films heat-treated at different temperatures

450 °C 热处理的薄膜晶粒较小, 随热处理温度升高, 550 °C 热处理薄膜的晶粒大小分布均匀, 平整度

较好; 650 °C 热处理使晶粒进一步长大, 平整度开始变差; 750 °C 热处理时晶粒出现团聚生长, 而且过高的温度使薄膜表面平整度变差。计算了 450, 550, 650 和 750 °C 热处理薄膜的平均晶粒尺寸, 分别为 21, 26, 30 和 32 nm。

图 2 是 ZnO 薄膜在无紫外光照条件下的 I - V 曲线。 I - V 线性关系表明, ZnO 薄膜和铟镓电极之间形成了良好的欧姆接触。紫外光照强度为 $1.24 \times 10^{-5} \text{ W/cm}^2$ 时, 测得不同热处理温度的 ZnO 薄膜的响应时间和灵敏度如图 3 所示。

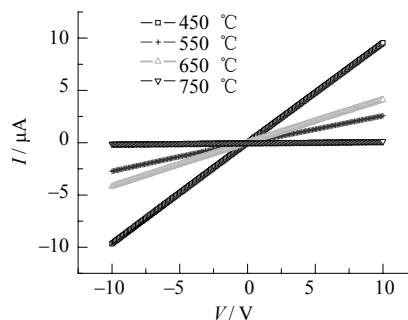


图 2 热处理温度对 ZnO 薄膜 I - V 曲线的影响
Fig.2 I - V curves of ZnO thin films heat-treated at different temperatures

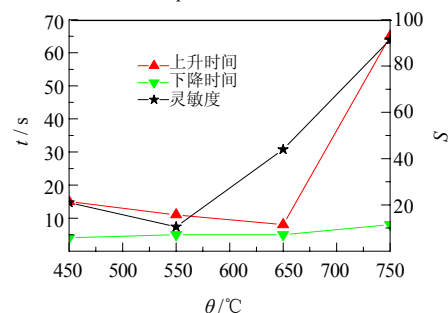


图 3 热处理温度对 ZnO 薄膜的紫外光灵敏度和响应时间之影响
Fig.3 UV sensitivity and response time of ZnO thin films heat-treated at different temperature

电流灵敏度 S 定义为光电流 I_2 与暗电流 I_1 之比, 响应时间 t 规定为到达 80% 平衡值处的时间。

图 4 为 650 °C 热处理 ZnO 薄膜的紫外光响应曲线。在 10 V 偏压和紫外光强度为 $1.24 \times 10^{-8} \text{ W/cm}^2$ 条件下, 薄膜器件的暗电流 I_1 约为 $3.96 \times 10^{-8} \text{ A}$, 光电流 I_2 为 $1.64 \times 10^{-6} \text{ A}$, 灵敏度 S 为 $I_2/I_1 = 43.95$, 上升时间约为 8 s, 下降时间约为 5 s。

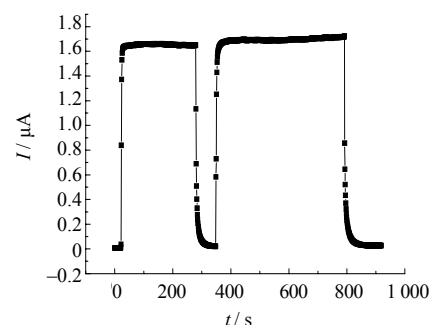


图 4 热处理温度为 650 °C 时 ZnO 薄膜的紫外光响应曲线
Fig.4 UV response curve of ZnO thin films heat-treated at 650 °C

2.2 热处理温度对ZnO薄膜晶界势垒的影响

ZnO薄膜紫外光电导由表面光电导和本征光电导组成, 表面光电导与薄膜表面发生的氧吸附和解吸过程有关, 而本征光电导来自于薄膜中光生载流子的产生、迁移和复合^[11], 经过高温热处理后的ZnO薄膜的复阻抗谱显示薄膜电导主要受晶界电导控制^[12]。因此光生载流子的定向运动引起的光电流将受到薄膜中多晶晶界的影响, 表现为在光照前后薄膜晶界势垒高度的变化。

将薄膜置于10 Pa真空中, 在40, 50, 60, 80, 100和120 °C下进行*I-V*测量。根据 $R=\rho l/S$, $\sigma=1/\rho$ 来计算薄膜的电导率 σ 并取对数, 温度转化为 $1000/T$, 将所得数据进行拟合得到Arrhenius曲线, 由 $\tan\theta=-q\phi/K$, 求出晶界势垒高度 ϕ , q 为电荷常数, K 为玻耳兹曼常数, 如图5所示。

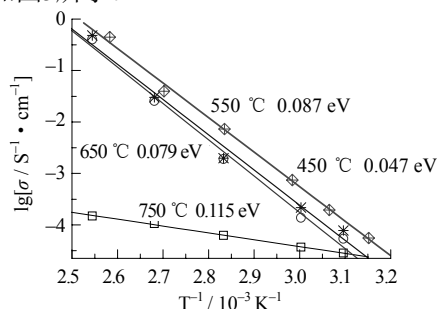


图5 无紫外光时 ZnO 薄膜的 Arrhenius 曲线
Fig.5 Arrhenius curves of ZnO thin films without UV light

拟合结果表明, 热处理温度为 650 °C 的薄膜在无紫外光照时晶界势垒高度 ϕ_1 为 0.078 eV, 紫外光照时晶界势垒高度 ϕ_2 ^[13]下降为 0.011 eV, $\phi_1/\phi_2=7.2$ 。同样方法得到 450 和 750 °C 热处理的薄膜在无光照和有紫外光照条件下, 晶界势垒高度分别为 0.047, 0.115, 0.032 和 0.052 eV, 对应的 ϕ_1/ϕ_2 分别为 1.5 和 2.2。因此, 650 °C 热处理的薄膜在紫外光照前后的晶界势垒高度变化最大。

3 结论

采用sol-gel法在石英衬底上制备ZnO薄膜, AFM照片表明, 随着热处理温度升高, 晶粒逐渐长大, 650 °C热处理薄膜的平均晶粒尺寸为30 nm, 薄膜表面致密平整。在10 V偏压和 $1.24 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ 紫外光照强度下的*I-t*测量说明, 该薄膜的紫外光敏性能最佳。通过在真空中变温测量不同热处理温度的薄膜, 计算拟合得到在紫外光照前后, 650 °C热处理薄膜的晶界势垒高度分别为0.078和0.011eV, 其晶界势垒高度变化最大, 说明薄膜的紫外光电流灵敏度与薄膜在光照前后晶界势垒高度的变化密切相关。

参考文献:

- [1] 刘云燕, 袁玉珍, 李洁, 等. ZnO基紫外光电探测器的研究进展 [J]. 材料导报, 2007, 21(10): 9-11.
- [2] LIU Y, GORLA C R, LIANG S, et al. Ultraviolet detector based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD [J]. J Electron Mater, 2000, 29(1): 69-74.
- [3] 叶志镇, 张银珠, 陈汉鸿, 等. ZnO光电导紫外探测器的制备和特性研究 [J]. 电子学报, 2003, 31(11): 1605.
- [4] PIMENTEL A, FORTUNATO E, GONCALVES A, et al. Polycrystalline intrinsic zinc oxide to be used in transparent electronic devices [J]. Thin Solid Films, 2005, 487(1/2): 212.
- [5] KOIKE K, HAMA K, NAKASHIMA I, et al. Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap ZnMgO alloy films on (111)-oriented Si substrate toward UV-detector applications [J]. J Cryst Growth, 2005, 278(1/2/3/4): 288.
- [6] XU Z Q, DENG H, XIE J, et al. Ultraviolet photoconductive detector based on Al doped ZnO films prepared by sol-gel method [J]. Appl Surf Sci, 2006, 253(2): 476.
- [7] ZHENG X G, LI S Q, ZHAO J P, et al. Photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO films [J]. Appl Surf Sci, 2006, 253(4): 2264.
- [8] SANGHO K, HANKI K, TAEYEON S. Effect of hydrogen peroxide treatment on the characteristics of Pt Schottky contact on n-type ZnO [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(11): 112101.
- [9] 李琳, 李振国, 张亚红, 等. 氧化锌薄膜紫外光电导机理研究 [J]. 半导体光电, 2006, 27(1): 52-55.
- [10] XIAO Z Y, ZHANG W L, ZHANG X T, et al. Excitonic luminescence properties of nanocrystalline ZnO films [J]. 发光学报, 2003, 24(4): 343-347.
- [11] CHENG J P, ZHANG Y J, GUO R Y. ZnO microtube ultraviolet detectors [J]. J Cryst Growth, 2008, (310): 57-61.
- [12] ZHEN Z, KATO K, KOMAKI T, et al. Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO [J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(1): 139-146.
- [13] 刘宗顺, 赵德刚, 朱建军, 等. 高响应度GaIn肖特基势垒紫外探测器的性能与分析 [J]. 半导体学报, 2007, 28(4): 592-596.

(编辑: 曾革)

(上接第 35 页)

- [2] POZAR D M. 微波工程 [M](第三版). 北京: 电子工业出版社, 2006.
- [3] SONG H S, LEE Y S. A miniaturized 2.4 GHz band multi-layer band-pass filter using capacitively loaded $\lambda/4$ slow-wave resonator [J]. IEEE MTT-S Int Microwave Symp Dig, 2003, 1: 515-518.
- [4] RAMBABU K, BORNEMANN J. Simplified analysis technique for the initial design of LTCC filters with all-capacitive coupling [J]. IEEE Trans Microwave Theory Tech, 2005, 53(5): 1787-1791.
- [5] ALIMENTI F, MEZZANOTTE P, ROSELLI L, et al. Modeling and characterization of the bonding-wire interconnection [J]. IEEE Trans Microwave Theory Tech, 2001, 49(1): 142-150.
- [6] JOSHI H, CHAPPELL W J. Dual-band lumped-element band-pass filter [J]. IEEE Trans Microwave Theory Tech, 2006, 54(12): 4169-4177.

- [7] TANG C W. Development of LTCC band-pass filters with transmission zeros [J]. Electron Lett, 2007, 43(21): 1149-1150.
- [8] YEUNG L K, WU K L. A compact second-order LTCC bandpass filter with two finite transmission zeros [J]. IEEE Trans Microwave Theory Tech, 2003, 51(2): 337-341.
- [9] YEUNG L K, WU K L, WANG Y E. Low-temperature cofired ceramic LC filters for RF applications [J]. Microwave Mag IEEE, 2008, 9(5): 118-128.
- [10] STALF S. Printed inductors in Rf consumer applications [J]. IEEE Trans Consum Electron, 2001, 47(3): 426-435.

(编辑: 陈渝生)

欢迎订阅2010年《电子元件与材料》期刊, 邮发代号为62-36