

文章编号 1674-2915(2008)01-0080-05

# 用于日盲波段的 $MgZnO$ 薄膜材料和紫外探测器

张吉英 蒋大勇 鞠振刚 申德振 姚斌 范希武

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室 吉林 长春 130033)

**摘要** 考虑  $ZnO$  优秀的物理和化学性能以及由于生长温度低而具有更低的缺陷密度从而易于实现高的光电器件效率等特点,本文采用射频磁控溅射和金属有机化学汽相沉积(MOCVD)方法在石英及蓝宝石衬底上生长了立方结构  $MgZnO$  薄膜,制备了  $MgZnO$  的 MSM 型紫外探测器。该器件实现了在日盲(太阳盲)波段的光响应,典型的光响应峰值分别在 225 和 250 nm,截止边为 230 和 273 nm。

**关键词**  $MgZnO$  薄膜;射频磁控溅射;金属有机化学汽相沉积;日盲紫外探测器

中图分类号:TN304.21;TN23 文献标识码:A

## $Mg_x Zn_{1-x} O$ thin film and UV detector for solar-blind wavelength

ZHANG Ji-ying, JIANG Da-yong, JU Zhen-gang, SHEN De-zhen, YAO Bin, FAN Xi-wu

(Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

**Abstract**  $Mg_x Zn_{1-x} O$  is a promising material for developing solar-blind ultraviolet (UV) photodetectors. However, the control of the  $MgZnO$  quality and the phase separation with increase of Mg in  $Mg_x Zn_{1-x} O$  alloy is still a difficult problem. Up to now, no reports that the cutoff wavelength is at 273 nm have been found for the photodetectors based on  $MgZnO$  films. In this paper, cubic  $Mg_x Zn_{1-x} O$  thin films are grown on quartz and sapphire substrates by Radio Frequency (RF) magnetron sputtering and Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD). The Metal-Semiconductor-Metal (MSM) structured  $MgZnO$  photodetectors are fabricated based on the films. Results from spectral analysis shows that the photodetector exhibits a peak response wavelength at 225 nm with a cutoff wavelength of 230 nm, and the cubic phase  $MgZnO$  alloy with 255 nm absorption edge is finished by LP-MOCVD and the MSM devices exhibit the peak energy at 250 nm with cutoff wavelength of 273 nm, which lies in the solar-blind spectrum range (220 ~ 280 nm).

**Key words**  $MgZnO$  thin film; Radio Frequency (RF) magnetron sputtering; Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD); solar-blind ultraviolet photodetector

收稿日期 2008-08-11; 修订日期 2008-09-15.

基金项目 国家自然科学基金重点项目 (No. 50532050); 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KJXC3. SYW. W01); 国家重点基础研究发展计划 973 计划课题 (2006CB04906, 2008CB317105).

## 1 引言

红外探测由于其波段宽、应用广泛以及在军事上的特殊应用使得红外探测技术迅猛发展,但随着红外对抗技术的快速发展以及受地面红外源的影响,红外探测器存在虚警率高的问题越来越突出。紫外探测器与红外探测器相比,波段更短,尤其日盲(220~280 nm)波段在近大气层内几乎不存在,因此,进行短距离飞行物的跟踪和预警具有虚警率低和探测精度高等特点。

目前使用的深紫外探测器件仍以真空光电倍增管和紫外增强型硅光二极管为主,前者体积大、工作电压高,便于在低温下工作;而后者需加昂贵的滤光片来减小或消除可见光及红外光的影响,给应用带来困难。随着宽禁带半导体材料的研究进展,人们开始考虑利用对可见光响应极小的宽带隙半导体材料开展进入日盲波段的紫外光电探测器件研究。其中具有潜力的宽带隙材料有金刚石、GaN以及ZnO等,而GaN及其合金 $Al_{1-x}Ga_xN$ 在紫外光探测器方面,尤其在日盲波段的研究已明显领先于其它宽带隙半导体探测器<sup>[1]</sup>。当然实现真正高性能、重复性好的AlGaIn日盲紫外探测器还存在困难,这主要表现在高Al组分AlGaIn薄膜的生长及p型掺杂方面。

宽带隙II-VI族半导体ZnO是继GaN之后的又一种理想紫外光电材料,与GaN基材料相比性能更优越,如ZnO合金( $Mg_{1-x}Zn_xO$ )随Mg组分调节其波段范围更宽(波长在159~370 nm),而且该材料无毒、资源丰富;此外,由于ZnO生长温度低,有匹配的生长衬底,因而位错密度低,从而实现高效率MgZnO紫外光电器件。

目前,MgZnO紫外探测器由于p型掺杂困难,主要以金属-半导体-金属(MSM)结构为主。MSM型紫外探测器与pin结构相比,具有结构简单、带宽大、噪声低、易于单片集成,且MSM结构可避免MgZnO的p型掺杂和欧姆接触等优点,只在高阻MgZnO薄膜上就可制备和实现高性能紫外探测器。美国马里兰大学、日本大阪技术研究所都分别研制了MSM结构的MgZnO紫外探测器件,其光响应峰值在288、225和300 nm<sup>[2,4]</sup>。作者曾利用射频磁控溅射生长MgZnO薄膜并首次实

现了光响应截止边在295 nm的MSM型MgZnO紫外探测器<sup>[5]</sup>,但该探测器的探测结果仍明显落后于AlGaIn紫外探测器。此外,由于MgZnO存在结构相问题,使得真正进入日盲(220~280 nm)波段的MgZnO探测器报道还很少。因此,本研究以射频磁控溅射和金属有机化学汽相沉积(MOCVD)为手段,通过非平衡状态条件下选择低的生长温度实现了230和273 nm波段的MgZnO薄膜生长及MSM型紫外探测器的研制工作。

## 2 实验

利用射频磁控溅射方法生长MgZnO薄膜采用的是MgZnO陶瓷靶,靶材中Mg/Zn的原子比为1:1,即 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 合金。生长衬底为透紫外的石英片,靶与衬底的距离为7.5 cm,生长室背底真空抽到 $3 \times 10^{-4}$  Pa;以99.999%的高纯氩气和氧气作为溅射反应气体,其气体流量比为Ar:O<sub>2</sub>=60:20(1 cm<sup>3</sup>/min),衬底温度为450 °C,薄膜厚度为300 nm。通过真空热蒸发方法,在MgZnO合金薄膜上蒸镀厚度约为50 nm的Au膜,采用光刻、湿法刻蚀的方法形成MSM结构器件。MSM结构又指电极的指长是500 μm,指宽5 μm,指间距5 μm。吸收谱通过Shinadzu UV-3101 PC双光束分光光度计测量;器件的光谱响应谱则是由一个150 W的氙灯为测试光源的光谱仪器测试,通过锁相放大器读出信号并被记录的。

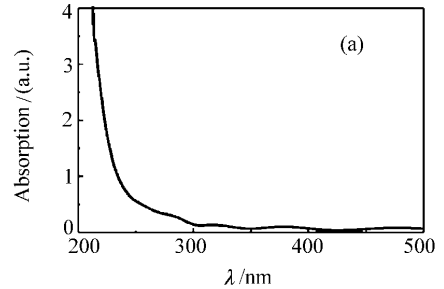
为了进一步改善MgZnO薄膜质量,实验还采用低压金属有机化学汽相沉积(LP-MOCVD)方法在石英和蓝宝石衬底上生长了MgZnO薄膜,生长中选用二茂镁,二乙基锌,高纯氧作为镁、锌和氧源,生长温度为450 °C,生长室压力控制在 $1.995 \times 10^4$  Pa,薄膜厚度为200 nm。MgZnO MSM型光电器件制备工艺及参数测量与前面给出的相同。

## 3 结果与讨论

图1(a)给出了利用射频磁控溅射方法,并采用Mg组分为50%的 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 合金靶生长MgZnO薄膜的X-射线衍射谱(XRD)。从图中可以看出,在对应 $2\theta$ 角为 $41.8^\circ$ 处有一个明显的衍

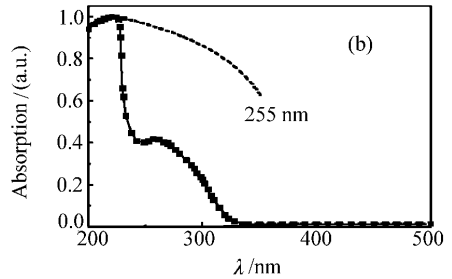
射峰,它对应立方  $MgZnO$  结构。由 XRD 结果表明,本实验生长的  $MgZnO$  薄膜中  $Mg$  的组分可能很高,因此通过扫描电子显微镜的能量散射谱(EDS)进行了  $MgZnO$  薄膜组分测量,如图 1(b)所示,结果表明  $MgZnO$  中  $Mg$  的组分为 70%,这一值远大于靶材中  $Mg$  的浓度 50%。这一现象在“脉冲激光沉积”和“磁控溅射”等方法生长  $MgZnO$  薄膜中都有报道,其原因在于  $Zn$  的蒸汽压比  $Mg$  的高,当  $Zn$  原子或分子到达衬底时容易被解析出来,使  $MgZnO$  薄膜中  $Mg$  的浓度增高。因此,通过衬底温度的控制将有利于  $MgZnO$  薄膜组分的调制。

230 nm,这一结果与图 2(a)得到的吸收谱相一致。但在图 2(b)光响应谱的长波处还出现了另一段光响应,其峰值位于 265 nm,在波长 > 325 nm 以后光响应趋于零。光响应谱中出现的两段



(a)  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  合金薄膜的吸收谱

(a) UV-visible absorption spectrum of  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  thin film



(b) 归一化的  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  日盲探测器光响应谱

(b) Normalized spectral response of  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  solar-blind photodetector

图 2  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  薄膜的吸收谱

Fig. 2 Absorption spectra of  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  thin films

响应可能来源于两种原因,其一是由于薄膜中出现两个不同的  $Mg/Zn$  组分,其二是在薄膜中存在两种不同的晶体结构,即立方和六方结构共存,而在  $MgZnO$  薄膜中存在结构分相已有相应的研究报道<sup>[2,4]</sup>。因此,本文首先通过透射电子显微镜(TEM)对  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  薄膜样品进行了选择面积电子衍射(SAED)谱测量,如图 3 所示。这是在选定同一个  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  晶粒上记录的衍射光斑。从图中可以看出所生长的  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  薄膜存在混相结构,即立方(a)和六方(b)结构并存。虽然在图 1(a)的 XRD 谱中只显示出立方结构,没有六方相出现,但在这种情况下本文更倾向于 SAED 谱测量结果,也就是存在混相结构,只不过本文生长的  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  薄膜中主要是以立方结

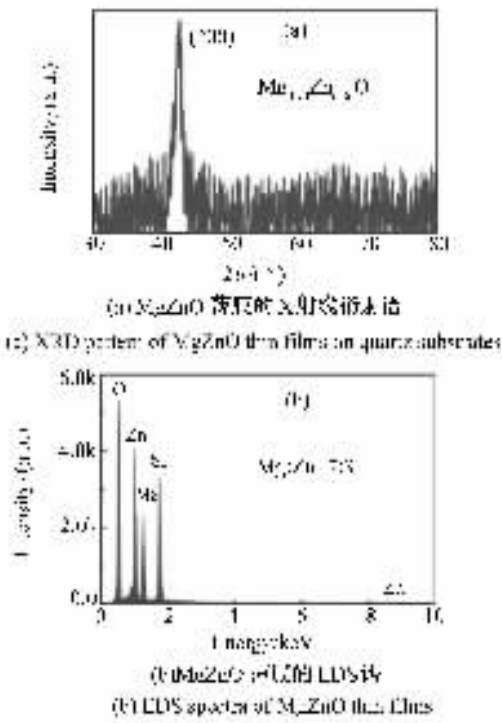


图 1  $Mg_{0.70}Zn_{0.30}O$  薄膜的 X 射线衍射谱和 EDS 谱

Fig. 1 XRD and EDS spectra of  $Mg_{0.70}Zn_{0.30}O$  thin films

图 2(a)给出了  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  合金薄膜的吸收谱。从图中可以看出,最强的吸收边位于 230 nm 处,其吸收系数很大,而波长 245 ~ 300 nm 处,也有一个弱的吸收和拖尾现象,但波长 320 ~ 600 nm 处,  $MgZnO$  薄膜吸收趋于零;图 2(b)是  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  MSM 太阳盲探测器的归一化光谱响应曲线,其光响应峰值最短处位于 225 nm,截止边在

构存在,但也存在一定比例的六方相。其实这一现象从图 2(a)中的吸收谱中也能说明,即在吸收谱中,除了一个很强的位于 230 nm 的吸收边以外,在 260~320 nm 区间还有一个弱的吸收。因此,在光照能量大于薄膜吸收边能量时,使得薄膜在 260~320 nm 也将产生光生载流子而引起光响应。

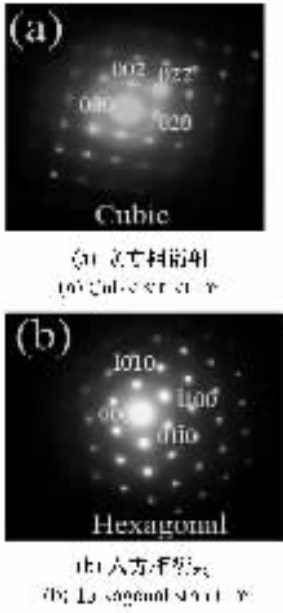


图 3 利用 TEM 对  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  薄膜进行选择面积电子衍射 (SAED) 谱测量  
Fig. 3 Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns from  $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$  thin film

从以上结果中可以看出,解决  $MgZnO$  薄膜结构分相和实现高生长质量是极为迫切的,因此,后续工作主要是通过低压 MOCVD 方法,选择了较低的衬底温度生长了  $MgZnO$  薄膜。经质量判定,其结果与磁控溅射方法生长  $MgZnO$  相比在,生长质量上有明显不同。首先,在 *c*-面蓝宝石衬底上生长出  $Mg$  组分为 0.51 的立方相  $Mg_{0.51}Zn_{0.49}O$  薄膜,其 XRD 衍射峰强度很强(超过蓝宝石衬底),峰值半高宽仅为  $0.16^\circ$ ,见图 4。该薄膜对应吸收边能量位于 4.86 eV(255 nm),见图 5。其二,实现了光响应峰值位于 250 nm,截止边在 273 nm 的好结果,其紫外/可见(250 nm/400 nm)抑制比接近 4 个量级,该结果在国际上还未见报道。根据文献 [2-4], $MgZnO$  薄膜吸收边在 250 nm 处是

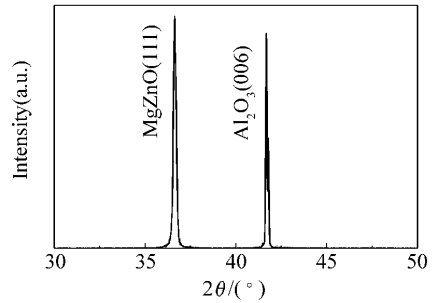


图 4 低压 MOCVD 生长  $Mg_{0.51}Zn_{0.49}O$  样品的 X 射线衍射谱  
Fig. 4 XRD patterns of  $Mg_{0.51}Zn_{0.49}O$  thin films by LP-MOCVD

在结构分相区,而本文得到的结果没有分相,其原因可能与本文选定较低的衬底温度和生长流量有很大关系,这些现象还需要进一步研究证实。以上结果说明,继续提高  $MgZnO$  薄膜结晶质量是有很大的潜力的,而且随着生长参数的优化,实现高性能  $MgZnO$  日盲波段探测器大有希望。

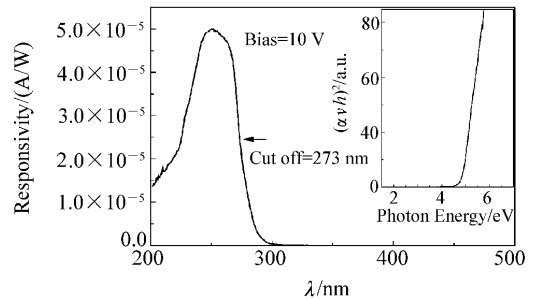


图 5 10 V 偏压下  $Mg_{0.51}Zn_{0.49}O$  探测器的响应光谱,截止边位于 273 nm 插图是该样品的吸收谱  
Fig. 5 Photoresponse spectrum of  $Mg_{0.51}Zn_{0.49}O$  photo-detector under bias 10 V and absorption spectrum of  $Mg_{0.51}Zn_{0.49}O$  thin film as shown in the insert

## 4 结 论

采用射频磁控溅射和 MOCVD 方法在石英及蓝宝石衬底上生长了  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜,首次实现了 MSM 型  $Mg_xZn_{1-x}O$  太阳盲探测器的光响应截止边位于 230 和 273 nm 典型的光谱响应峰值位于 225 和 250 nm,该结果为进一步实现高性能的  $MgZnO$  紫外探测器提供了可行的技术保证。

## 参考文献：

- [ 1 ] OZBAY E ,BIYIKLI N ,KIMUKIN I *et al.* . High-performance solar-blind photodetectors based on  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  heterostructures[ J ] . *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron.* 2004 ,10 742-751.
- [ 2 ] TAKEUCHI I ,YANG W ,CHANG K-S *et al.* . Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  composite spreads[ J ] . *J. Appl. Phys.* 2003 94 7336-7340.
- [ 3 ] YANG W ,HULLAVARAD S S ,NAGARAJ B *et al.* . Compositionally-tuned epitaxial cubic  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  on Si( 100 ) for deep ultraviolet photodetectors[ J ] . *Appl. Phys. Lett.* 2003 82 3424-3426.
- [ 4 ] KOITE K ,HAMA K ,NAKASHIMA I *et al.* . Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap  $\text{MgZnO}$  alloy films on ( 111 )-oriented Si substrate toward UV-detector applications[ J ] . *J. Cryst. Growth* 2005 278 288-292.
- [ 5 ] LIU K W ,SHEN D Z ,SHAN C X *et al.* .  $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ -based metal-semiconductor-metal photodiodes on quartz for visible-blind ultraviolet detection[ J ] . *J. Phys. D :Appl. Phys.* 2007 40 2765-2768.

作者简介 :张吉英( 1953— ) ,女 ,吉林白山人 ,研究员 ,主要从事宽带 II-VI 半导体材料与光电器件的研究。E-mail : zhangjy53@yahoo. com. cn