

Mg<sub>0.57</sub>Zn<sub>0.43</sub>O 合金薄膜生长及性能表征\*秦杰明<sup>1)2)†</sup> 曹建明<sup>1)</sup> 蒋大勇<sup>1)</sup>

1) (长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

2) (内蒙古民族大学物理学院, 通辽 028000)

(2013年1月17日收到; 2013年3月9日收到修改稿)

本文利用金属有机气相沉积法 (MOCVD) 生长单一立方相 Mg<sub>0.57</sub>Zn<sub>0.43</sub>O (记作立方 MZO) 合金薄膜, 以及该合金薄膜在后期热处理过程中质量和热稳定性的关系. 通过 X 射线衍射等测试发现, 后期热处理对于立方 MZO 合金薄膜质量具有较大的影响. 其中在 500—850 °C 的条件下, 合金薄膜的结晶质量和表面形貌随温度的增加得到明显的改善, 吸收截止边逐渐蓝移, 带隙展宽, 但仍保持单一立方结构. 当温度达到 950 °C 时立方 MZO 合金薄膜出现混合相. 通过对立方 MZO 合金薄膜制备的 MSM 型元器件进行光响应的测试表明, 在外加 15 V 的偏压下, 器件的响应峰值在 260 nm 附近, 紫外/可见抑制比大约为 4 个数量级, 饱和响应度为 3.8 mA/W, 暗电流值为 5 pA 左右.

关键词: MOCVD, Mg<sub>0.57</sub>Zn<sub>0.43</sub>O, 热处理, 光响应

PACS: 81.40.Gh, 81.05, 78.66.Hf

DOI: 10.7498/aps.62.138101

## 1 引言

MgZnO 作为一种宽带 II - VI 族三元化合物半导体材料, 因其在紫外探测器方面的巨大应用前景而受到人们关注<sup>[1-3]</sup>. 与 III - V 族氮化物和 II - VI 族硒化物等其他宽禁带材料相比, MgZnO 合金具有原料丰富、无污染和热稳定性好等优势, 而且可以通过各种制备工艺和组分配比, 改变其 Mg (或 Zn) 含量, 使禁带宽度从 3.3—7.8 eV 连续可调成为可能. 这种大的带隙变化范围, 可使制得的半导体激光器覆盖从近紫外到深紫外的广谱区域. 因此, 近年来大量出版物报道了 MgZnO 合金材料的制备和性能研究<sup>[4-8]</sup>. 然而同 AlGaIn 紫外探测器相比, MgZnO 紫外探测器在暗电流和探测器灵敏度等方面还有一定的差距. 究其原因, 一方面 MgZnO 合金薄膜随着 Mg 组分增加, 晶体缺陷密度增大而使薄膜质量下降. 另一方面由于 ZnO 和 MgO 晶格结构的不同而使生长的 MgZnO 合金常常发生分相, 尤其 Mg 组分在 0.40—0.60 区域更为明显. 混

合相 MgZnO 材料通常会表现出两个最大吸收峰, 这将极大降低光探测器的抑制比. 因此, 分相等问题严重阻碍了 MgZnO 材料在光电探测器中的应用<sup>[9,10]</sup>. 目前虽然采用不同方法生长的 MgZnO 合金的固溶度都有所不同, 但是如何提高 Mg 在 MgZnO 合金薄膜中的固溶度以及实现高质量, 尤其是突破 Mg 组分在 0.40—0.60 区间内的单相 MgZnO 合金薄膜是一个关键问题<sup>[11]</sup>.

本文利用金属有机气相沉积法 (MOCVD), 在蓝宝石 (C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 衬底上进行了单一立方相 Mg<sub>0.57</sub>Zn<sub>0.43</sub>O 合金薄膜生长, 研究了合金薄膜在后期热处理过程中质量和热稳定性的关系. 通过 X 射线衍射谱等测试发现, 后期热处理对 Mg<sub>0.57</sub>Zn<sub>0.43</sub>O 合金薄膜质量具有较大的影响. 其中在 500—850 °C 的条件下 Mg<sub>0.57</sub>Zn<sub>0.43</sub>O 合金薄膜的结晶质量和表面形貌随温度的增加而得到明显的改善, 吸收截止边逐渐蓝移, 带隙展宽, 仍保持单一立方结构. 但温度达到 950 °C 时合金薄膜发生了分相. 通过对 Mg<sub>0.57</sub>Zn<sub>0.43</sub>O 合金薄膜制备的 MSM 型元器件进行光响应的测试表明, 在外加 15 V 的偏

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61106050, 21201022)、内蒙古自然科学基金 (批准号: 2010MS0105) 和吉林大学超硬材料国家重点实验室开放项目资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: qjmgh@sohu.com

压下,器件的响应峰值在 260 nm 附近,紫外/可见抑制比大约为 4 个数量级,饱和响应度为 3.8 mA/W,暗电流值为 5 pA 左右,实现了日盲探测.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

实验所用生长设备为 LP-MOCVD,生长源分别为:二乙基锌(源温度为 15 °C)和二茂镁(源温度为 40 °C),流量分别为 10  $\mu\text{mol}/\text{min}$  和 30  $\mu\text{mol}/\text{min}$ ;高纯氧(99.999%)流量为 0.07 mol/min;采用高纯氮来作为载气,II族和VI族载气流量比为 1:2000.保持生长室压强在  $2 \times 10^4$  Pa,温度为 450 °C.生长时间为 9 min.

采用 L4513 II -9A/ZM 型 990 双管扩散炉进行样品的后期热处理.样品在氧气氛围下进行连续热处理,温度分别为 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C, 950 °C,时间为 30 min.

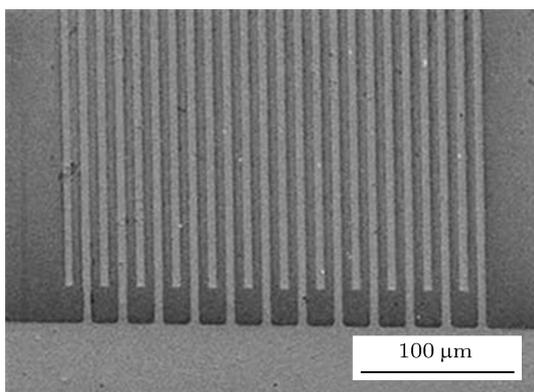


图1 MSM型结构立方MZO器件结构图

MSM型结构  $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{O}$  基器件结构,如图 1 所示.图中最下面一层是衬底蓝宝石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),中间是  $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{O}$  合金薄膜材料,最上面为 Au 电极,插指电极的指长是 500  $\mu\text{m}$ ,指间距离都是 2  $\mu\text{m}$ ,宽均为 5  $\mu\text{m}$ ,共 12 对电极.

### 2.2 性能测试

采用日本理光 O/max-RA 型旋转 Cu 靶 12 kW 的 X 射线衍射仪,表征材料结构及质量.采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM),表征材料表面和断面形貌.采用 ENESIS 2000 XMS 60S (EDA) 能量色散谱仪,表征材料中元素组分.采

用 Shimadzu UV-3101PC 双光束分光光度计,表征材料的吸收和透射性能.采用自行搭建的紫外光电探测器光谱响应测量系统,测试器件的光响应等.

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Mg}_{0.57}\text{Zn}_{0.43}\text{O}$ 合金薄膜的形貌及光学性质

图 2 为 LP-MOCVD 法生长的样品扫描电镜照片.从图中可以看出,样品是由 30—100 nm 左右的晶粒构成,晶粒呈三角形,大小不够均匀且晶界明显.

图 3 为样品 X 射线衍射谱.图中除了蓝宝石衬底的 (006) 衍射峰外,只有样品在 36.7° 的立方相 (111) 的衍射峰,这说明样品只具有 (111) 择优取向且呈单一立方相结构,这也与图 2 中晶粒呈三角形的结果相符合.

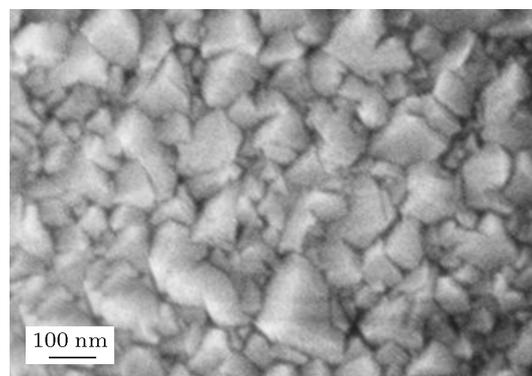


图2 初始样品的扫描电镜图

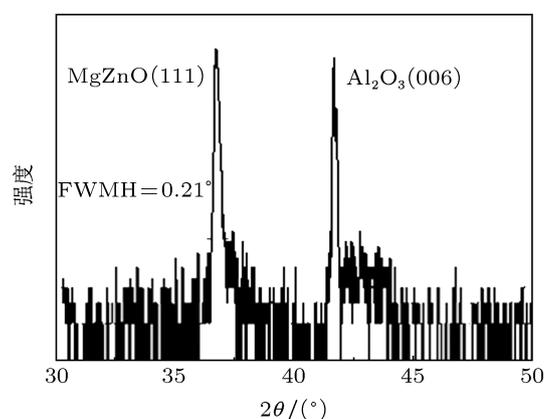


图3 初始样品的X射线衍射图

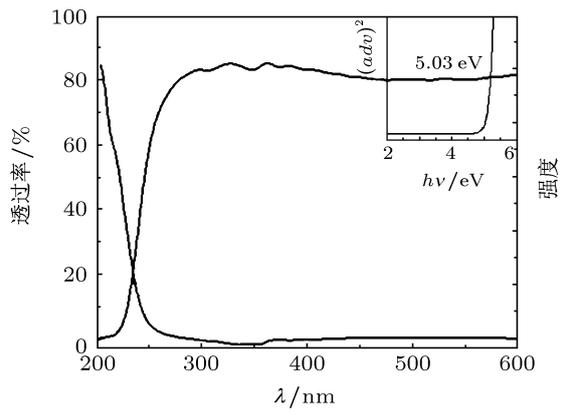


图4 初始样品的吸收和透射谱

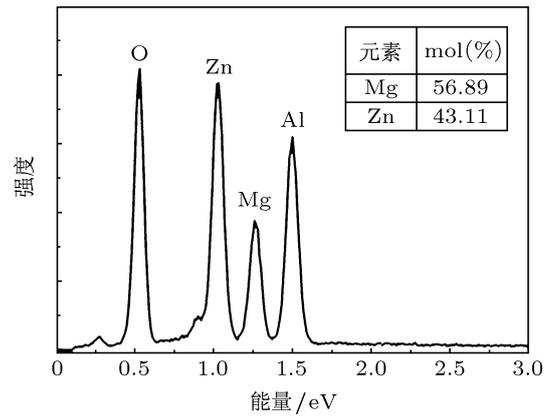


图5 初始样品的X射线能量色散谱

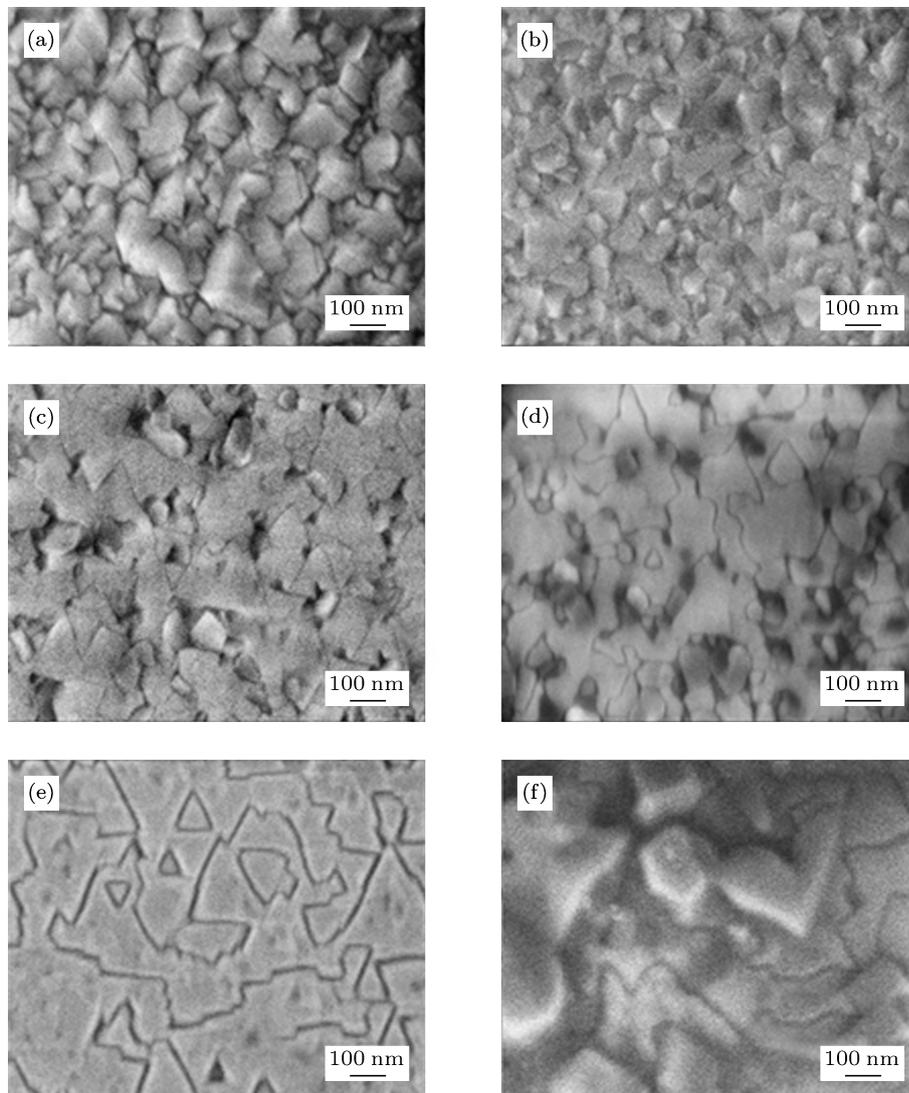


图6 初始和不同温度热处理后的MZO样品的扫描电镜图 (a)为450 °C; (b)为550 °C; (c)为650 °C; (d)为750 °C; (e)为850 °C; (f)为950 °C

图 4 为样品的吸收和透射光谱. 从图中可以看出, 样品的吸收截止边在 248 nm 附近, 且该样品的吸收边比较陡峭, 这说明薄膜样品质量较好. 从透射谱上可以看出, 样品对可见光的透过率在 80% 以上, 说明样品在可见光区域内, 具有相对较低的吸收和反射. 同时, 从  $(\alpha hv)^2$  与  $hv$  的关系曲线拟合结果可以看出, 样品带隙能量值为 5.03 eV 左右, 见图 4 中插图.

图 5 为样品的 X 射线能量色散谱图. 从图中可以看出, 样品中含有 Mg, Zn 和 O 元素, 而 Al 元素为蓝宝石衬底的衍射峰. 另外, 从图中所示表格给出的 Mg 和 Zn 两种元素的计算结果来看, 两种元素含量分别为约 0.57 和 0.43 左右. 结合图 3 结果可以确认, 样品的为单一立方相  $Mg_{0.57}Zn_{0.43}O$  (记作立方 MZO).

### 3.2 热处理对立方 MZO 合金薄膜的晶体质量与相稳定性的影响

图 6(a)—(f) 为不同温度下热处理后样品的扫描电镜图. 从图中可以看出, 样品在整个热处理的过程中, 随着温度的升高, 表面在逐渐变平整, 晶界逐渐变小, 当温度达到 850 °C 时, 表面变得非常光滑平整. 同时, 从样品的断面可以看出, 样品表面也较为平整, 如图 7 所示. 究其原因, 当温度增加时, 原子会获得一定的能量迁移到薄膜表面, 温度越高, 原子获得的能量就越大 [11]. 从热力学角度来考虑, 表面粗糙的表面能要大于表面光滑的表面能, 因此在上述条件下粗糙的表面会变成光滑的表面. 但温度达到 950 °C 时, 光滑平整的表面被破坏, 变成了起伏不平, 说明样品的结构和质量可能发生了改变.

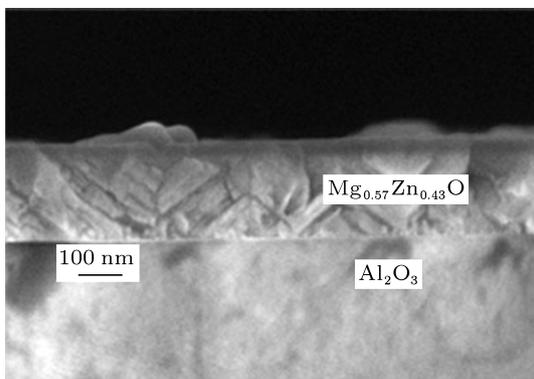


图 7 MZO 样品 850 °C 热处理后的断面照片

为了研究热处理对立方 MZO 样品质量和热

稳定性的影响, 对立方 MZO 样品进行了 X 射线衍射测试, 如图 8 所示. 初始样品在 550 °C 至 850 °C 热处理后, 样品的 XRD 峰值半高宽逐渐变小, 从 0.22° 降到 0.13°. 结合图 6 及 Scherrer 公式计算结果发现, 立方 MZO 样品的晶粒尺寸逐渐变大, 从 50 nm 变大到 160 nm, 晶界明显变小. 说明样品在经过热处理后, 晶体质量在逐渐变好. 而当温度达到 950 °C 时, 峰值半高宽值又开始变大, 说明样品晶体质量被破坏. 这一结果也与图 6(f) 结果相符.

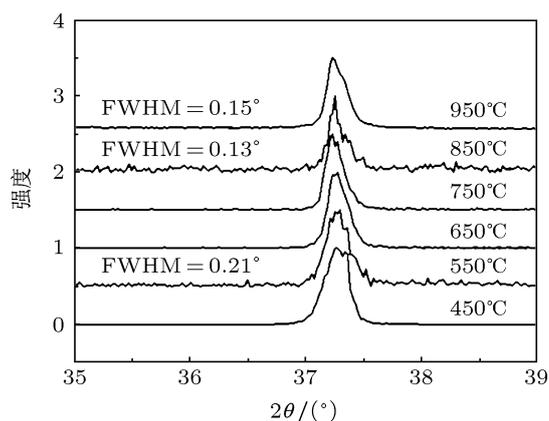


图 8 MZO 样品的 X 射线衍射图

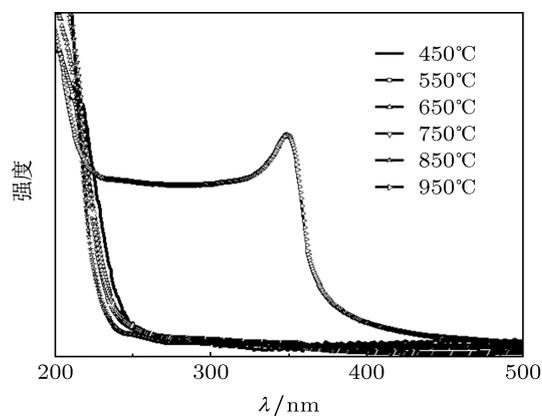


图 9 初始和不同温度热处理后的 MZO 样品的吸收谱图

为了更加深入了解热处理对立方 MZO 样品的影响, 对立方 MZO 样品进行了吸收光谱的研究, 如图 9 所示. 从图 9 中可以看出, 初始样品随着热处理温度增高, 吸收边逐渐变陡峭, 吸收强度增加, 说明样品晶体质量在逐渐变好, 而且吸收截止边在逐渐蓝移, 由初始的吸收截止边 248 nm 蓝移至 237 nm 附近. 这种吸收截止边蓝移现象可归因于 Zn-O 键能比 Mg-O 键能小, 因此, 随着热处理温度增高, ZnMgO 中的 Zn 原子进入晶格间隙然后逃逸到样品表面挥发, 造成 ZnMgO 中 Zn 含量的降低所致 [12]. 然而, 在温度达到 950 °C 时, 样品在大约

289 nm 和 360 nm 处出现了两个新的吸收截止边, 这表明立方 MZO 样品发生了分相. 文献 [12, 13] 曾报道了高 Mg 组分 ZnMgO 薄膜生长及热处理后, 薄膜中存在着微小的分相 (含有少量的 ZnO 六方相). 因此, 可以确认新相分别为 MZO 和 ZnO, 但在 XRD 结果上并没有发现 ZnO 的衍射峰, 这或许是因为新生成的 ZnO 相的总量较小有关 [13]. 根据以上的结果同时结合图 5 及图 6 的结果可以证实, 立方 MZO 样品经热处理后, 质量有了较大的改善, 热稳定性同文献 [12] 相比提高了近 50 °C.

### 3.3 MSM 型结构立方 MZO 合金薄膜器件的光谱响应

为了解立方 MZO 的紫外探测性能, 将 850 °C 热处理的样品制成了 MSM 型结构的单元器件, 并进行了光谱响应等方面的测试, 如图 10 所示. 图 10 为 15 V 偏压下 MSM 型结构立方 MZO 器件的光谱响应曲线. 从图中可以看出器件的响应峰值是在 260 nm 附近, 对应的紫外/可见抑制比 ( $R_{260\text{ nm}}/R_{400\text{ nm}}$ ) 大约为 4 个数量级. 插图中给出的是响应度随着外加偏压变化的曲线, 可以看出在 15 V 偏压下器件的饱和响应度为 3.8 mA/W. 这表明器件具有了高度日盲特性.

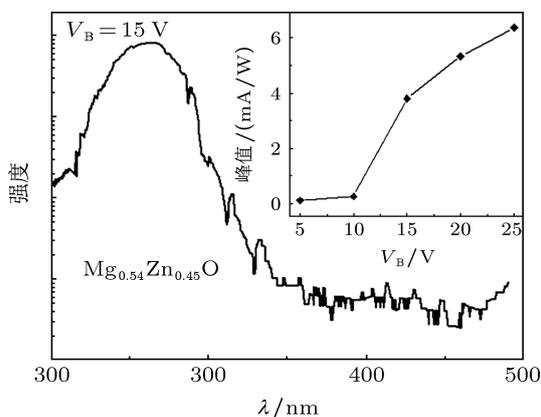


图 10 15 V 偏压下 MSM 型结构 MZO 器件的光谱响应曲线图

图 11 为器件的  $I$ - $V$  曲线图. 从图中曲线的对称性可知, 器件的电极接触为肖特基接触. 在 5 V 偏压下, 器件的暗电流值为 3 pA, 即使达到 30 V, 暗电流值只有 8 pA, 这个暗电流值是相当小的, 说明器件具有高的信噪比 (S/N).

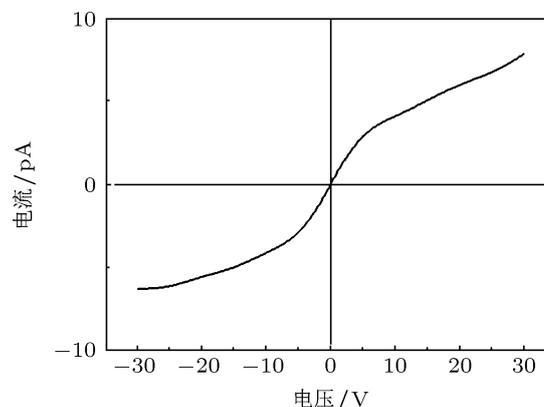


图 11 MSM 型结构 MZO 器件的  $I$ - $V$  曲线

## 4 结论

利用金属有机气相沉积法 (MOCVD) 生长了单一立方相  $\text{Mg}_{0.57}\text{Zn}_{0.43}\text{O}$  合金薄膜, 通过后期热处理手段, 研究了该合金薄膜的质量和热稳定性的关系. X 射线衍射谱等测试结果表明, 后期热处理温度对于立方 MZO 合金薄膜质量具有较大的影响. 其中在 500—850 °C 的条件下合金薄膜的结晶质量和表面形貌随温度的增加得到明显的改善, 吸收截止边逐渐蓝移, 带隙展宽. 同时经过 850 °C 的高温处理后, 仍然保持稳定的立方相结构, 这说明材料有利于在高温下工作. 通过对立方 MZO 合金薄膜制备的 MSM 型单元器件进行光响应的测试表明, 在外加 15 V 的偏压下, 器件的响应峰值在 260 nm 附近, 紫外/可见抑制比大约为 4 个数量级, 饱和响应度为 3.8 mA/W, 暗电流值为 5 pA 左右, 实现了日盲探测.

- [1] Yang W, Hullavarad S S, Nagaraj B, Takeuchi I, Sharma R P, Venkatesan T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3424
- [2] Choopun S, Vispute R D, Yang W, Sharma R P, Venkatesan T 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1529
- [3] Park W I, Yi Y C, Jang H M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2022
- [4] Minemoto T, Negami T, Nishiwaki S, Takakura H, Hamakawa Y 2000 *Thin. Solid. Films.* **32** 173
- [5] Chen J, Shen W Z, Chen N B, Qiu D J, Wu H Z 2003 *J. Phys. C* **15**

475

- [6] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, Masubuchi K, Koinuma H 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 980
- [7] Xin P, Sun C W, Qin F W, Wen S P, Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1082 (in Chinese) [辛萍, 孙成伟, 秦福文, 文胜平, 张庆瑜 2007 物理学报 **56** 1082]
- [8] Sharma A K, Narayan J, Muth J F, Teng C W, Jin C, Kvit A, Kolbas R M, Holland O W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **53** 327

- [9] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B, Liao G H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese) [林碧霞, 傅竹西, 贾云波, 廖桂红 2001 物理学报 **50** 2208]
- [10] Qin J M, Wang H, Zeng F M, Li J L, Wan Y C, Liu J H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8910 (in Chinese) [秦杰明, 王皓, 曾繁明, 李建利, 万玉春, 刘景和 2010 物理学报 **59** 8910]
- [11] Choopun S, Vispute R D, Yan W, Sharma R P, Venkatesan T, Shen H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1529
- [12] Ju Z G, Shan C X, Yang C L, Zhang J Y, Yao B, Zhao D X, Shen D Z 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 101902
- [13] Bendersky L A, Takeuchi I, Chang K S, Yang W, Hullavarad S, Vispute R D 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 083526

## Growth and characterization of the $\text{Mg}_{0.57}\text{Zn}_{0.43}\text{O}$ alloy film\*

Qin Jie-Ming<sup>1)2)†</sup> Cao Jian-Ming<sup>1)</sup> Jiang Da-Yong<sup>1)</sup>

1) (*Institute of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China*)

2) (*College of Physics, Inner Mongolia University of the Nationalities, Tongliao 028000, China*)

(Received 17 January 2013; revised manuscript received 9 March 2013)

### Abstract

We report the growth of single cubic phase  $\text{Mg}_{0.57}\text{Zn}_{0.43}\text{O}$  (MZO) alloy film through the method of metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) and the relation between the quality and thermal stability of the alloy film after heat treatment. From X-ray measurement, we found that the quality of cubic MZO film was significantly influenced by the heating temperature. At 500–850 °C, the crystallization and surface morphology of the alloy film were improved obviously as the temperature increased. Also, the blue shift of absorption cut-off edge, broadened band gap and maintained single cubic structure were found with increasing temperature. However, up to 950 °C, mixed phases were formed in cubic MZO alloy film. For the photoresponse measurement of the MSM unit devices synthesized by the cubic MZO alloy film under 15 V bias, we found that the response peak of devices was around 260 nm, rejection ratio of UV/Vis was about 4 orders of magnitude, saturated responsibility was 3.8 mA/W and the value of dark current was about 5 pA.

**Keywords:** MOCVD,  $\text{Mg}_{0.57}\text{Zn}_{0.43}\text{O}$ , heat treatment, photoresponse

**PACS:** 81.40.Gh, 81.05, 78.66.Hf

**DOI:** 10.7498/aps.62.138101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61106050, 21201022), the Natural Science Foundation of Inner Mongolia, China (Grant No. 2010MS0105), and the Open Project of State Key Laboratory of Superhard Materials (Jilin University).

† Corresponding author. E-mail: qjmqh@sohu.com