

LMBE 法生长 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 及 MSM 型紫外探测器的制备*

毕臻^{1,2,3,†} 张景文² 边旭明² 王东² 张新安^{2,3} 侯洵^{1,2,3}

(1 西安交通大学理学院, 西安 710049)

(2 西安交通大学陕西省信息光子技术重点实验室, 西安 710049)

(3 河南大学物理与信息光电子学院, 开封 475001)

摘要: 采用激光分子束外延(LMBE)方法在蓝宝石(0001)面生长了高质量的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜, 并对薄膜在空气中 900°C 进行了 1h 的退火处理, 然后采用剥离方法在薄膜表面制作了 Al 叉指电极, 制备出 MSM 型 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 光电导紫外探测器. 对响应时间的测试表明, 探测器的上升时间仅为 14.3ns, 下降时间为 6.5 μ s.

关键词: $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜; 紫外探测器; 响应时间

PACC: 6855; 7240; 7840

中图分类号: TL814

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)08-1242-06

1 引言

近年来, 对于 ZnO 这种新型的 II-VI 族宽禁带化合物半导体 ($E_g = 3.34\text{eV}$) 的研究较多. 由于 ZnO 相比于其他 III-V 族化合物半导体有很多优势, 例如在室温下具有更高的激子束缚能 (60meV), 可以在较低温度下生长 (100~750°C), 还具有很高的抗辐射性, 可以应用于恶劣的环境^[1]. 由于这些优点, ZnO 可以用来制备紫外光电探测器, 在紫外探测和导弹预警等方面都有重要的应用价值. 但是 p 型 ZnO 薄膜的制备重复性、可靠性较差, 因此对 ZnO 基紫外探测器的研究主要集中在 MSM 结构的光导型和肖特基型探测器的制备方面. 而且 MSM 结构的探测器量子效率高, 响应速度快, 制备简单, 易于集成等优点也使其成为研究热点.

$Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜除了具有与 ZnO 类似的优势外, 其禁带宽度随 Mg 含量的不同连续可调, 禁带宽度范围为 3.3eV ($x = 0$) 到 7.8eV ($x = 1$), 相应地, 截止波长也几乎覆盖了整个紫外波段, 包括了 UV-A (320~400nm), UV-B (280~320nm) 和 UV-C (200~280nm)^[2], 因此, 对 $Mg_xZn_{1-x}O$ 基紫外探测器的研究和制备具有更广泛而实用的意义.

本文采用激光分子束外延(LMBE)方法在蓝宝石(0001)面生长了具有不同缓冲层结构的 $Mg_{0.2}$ -

$Zn_{0.8}O$ 薄膜, 并采用剥离(lift-off)方法成功制备出了 MSM 型 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 光电导紫外探测器. 经测试, 其响应时间(10%~90%)仅为 14.3ns, 下降时间为 6.5 μ s(1~1/3).

2 实验

我们采用 LMBE 法进行 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜的外延生长, 图 1 为生长系统的结构示意图. 由于配置了反射式高能电子衍射仪(RHEED), 可以对薄膜的外延生长过程进行实时的原位检测, 进而可以了解薄膜表面粗糙程度随生长条件的变化. 激光光源采用 Lambda Physik 公司的 Compex102 型 KrF 准

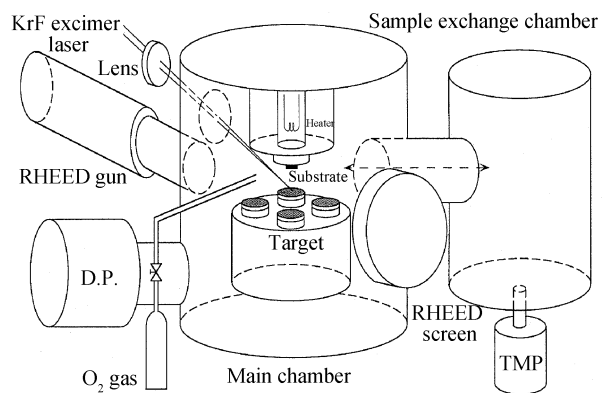


图1 激光分子束外延装置简图
Fig.1 Sketch of LMBE system

* 教育部博士点基金(批准号:20030698008), 河南省杰出人才创新基金(批准号:0421001500)资助项目

† 通信作者. Email: jwzhang@mail.xjtu.edu.cn

2006-11-28 收到, 2007-03-24 定稿

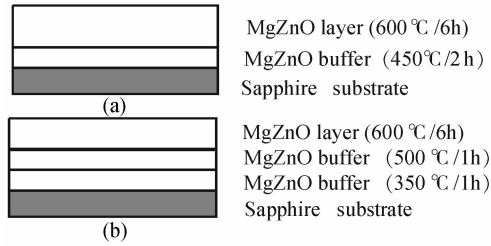


图 2 两种不同缓冲层生长方法 (a)288#; (b)287#
Fig. 2 Two different growths of the MgZnO layer

分子激光器(波长为 248nm,单脉冲宽度为 20ns). 生长时脉冲重复频率设定为 5Hz,单脉冲能量为 100mJ, MgZnO 靶与衬底之间的距离约为 70mm. 系统的生长速率约为 $0.001 \sim 0.003 \text{ nm/pulse}^{[3]}$. 激光靶材采用 99.999% 的高纯 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 多晶靶, 生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中的 Mg 含量约为 0.2 左右^[4].

真空系统的本底真空度为 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ Pa}$, 生长过程在 10^{-3} Pa 的氧气氛中进行, 外延生长所选用的衬底为 50mm 的 $Al_2O_3(0001)$ 衬底, 在外延生长前先对衬底在 700°C 下进行 30min 热处理, 以除去衬底表面的杂质及吸附物. 为了减少 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜和衬底间晶格失配的影响, 减少应力的作用, 使得薄膜生长时更趋于平整, 分别采用了单层和双层缓冲层的生长结构作为对比, 如图 2 所示. $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 的缓冲层和外延层在生长时的氧分压均为 10^{-3} Pa , 然后均在空气中于 900°C 进行了 1h 的退火处理.

之后, 我们利用 URE2000 型紫外光刻机在 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜表面制作了叉指图形, 并采用热蒸镀法沉积了厚度约 200nm 的 Al 作为叉指电极, 然后用 lift-off 方法获得了 MSM 型的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 紫外光电探测器, 图 3 为其结构示意图. 叉指电极间距、指宽和指长分别为 30, 10 和 $500 \mu\text{m}$, 叉指共有 30 对, 有效光敏面积约为 0.00885 cm^2 .

3 结果与分析

3.1 材料表征结果

图 4 所示为 287# 和 288# $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 样品



图 3 MSM 紫外探测器的示意图
Fig. 3 Figure of the MSM ultraviolet photodetector

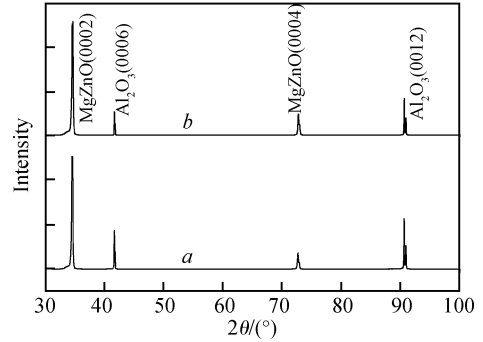


图 4 288# (a) 和 287# (b) 的 XRD 2θ 扫描结果
Fig. 4 XRD 2θ scans of the 288# (a) and 287# (b)

的 XRD 2θ 扫描结果, 从图中可以看出两个样品均具有良好的 c 轴择优取向. 在生长结束时, 我们记录了两种不同缓冲层结构生长的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜的 RHEED 图样, 如图 5 和图 6 所示. 从两张 RHEED 照片可以看出, 单缓冲层结构的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜的 RHEED 图样是一些清晰的点, 表明单缓冲层的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜表面形成了许多的岛状突起, 表面较为粗糙; 而双缓冲层结构的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜的 RHEED 图样中点已经向条纹转化, 这表明双缓冲层结构的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜表面更为平整. 这可能是由于双缓冲层结构的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜在生长时应力的释放较为彻底, 由晶格失配产生的位错和缺陷也较少, 从而使其表面更为平整^[5,6].

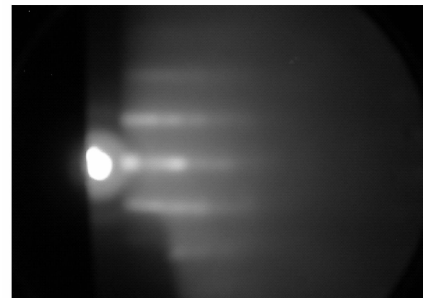


图 5 287# 的 RHEED 图样
Fig. 5 RHEED pattern of the 287#

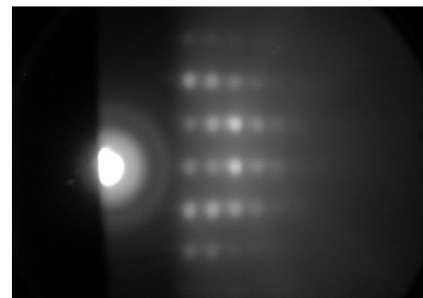


图 6 288# 的 RHEED 图样
Fig. 6 RHEED pattern of the 288#

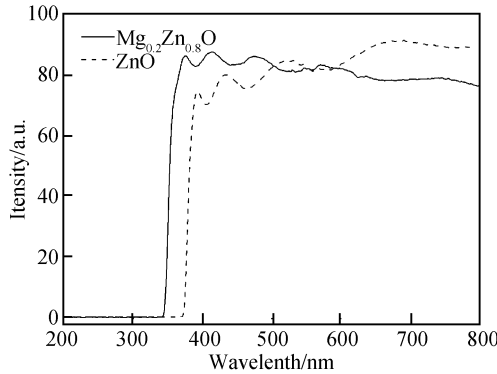


图 7 Mg_{0.2}Zn_{0.8}O 和 ZnO 的透过率谱测试结果

Fig. 7 Transmittance spectra of Mg_{0.2}Zn_{0.8}O and ZnO films

图 7 中的实线为 Mg_{0.2}Zn_{0.8}O 薄膜的透过率曲线测试结果, 图中还给出了采用 L-MBE 法在相同蓝宝石衬底上生长的 ZnO 薄膜透过率谱作为参考. 可以看出, Mg_{0.2}Zn_{0.8}O 和 ZnO 薄膜在可见波段均具有良好的透过率. 其中 ZnO 的吸收带边为 372nm (3.33eV), 而 Mg_{0.2}Zn_{0.8}O 的吸收带边为 343nm (3.62eV), 这与 Ohtomo 等人^[4] 的报道较一致.

3.2 响应时间测试

在响应时间的测定中, 我们使用了 TDS2022 型数字示波器, 用来采集取样电阻两端的电压随紫外光辐照的瞬时变化. 示波器带宽为 200MHz, 最小可分辨时间为 5ns. 测试过程如图 8 所示, 紫外光源采用波长为 248nm 的 KrF 准分子激光器, 脉宽为 20ns; 紫外光经玻璃散射后照射在样品表面, 样品与取样电阻串联, 示波器从取样电阻两端采集数据, 样品和取样电阻两端偏压均为 5V^[7].

上述测试发现, 具有双缓冲层结构的 Mg_{0.2}-Zn_{0.8}O 紫外探测器光响应的上升时间仅为 14.33ns (10%~90%), 下降时间为 6.5μs (1~1/3), 如图 9 和图 10 所示; 而单缓冲层结构的 Mg_{0.2}Zn_{0.8}O 探测

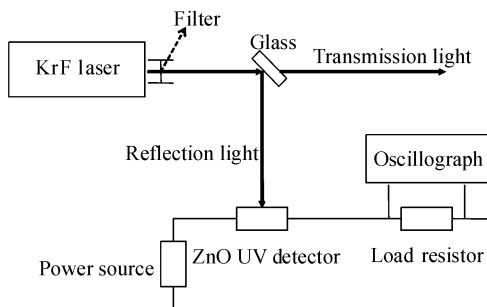


图 8 响应时间的测试

Fig. 8 Measurement of the response time

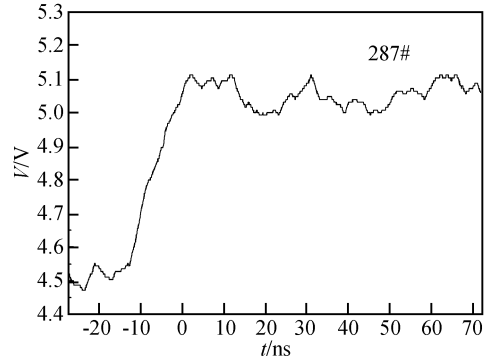


图 9 287# Mg_{0.2}Zn_{0.8}O 探测器光电响应上升沿

Fig. 9 Rise time of 287# Mg_{0.2}Zn_{0.8}O detector

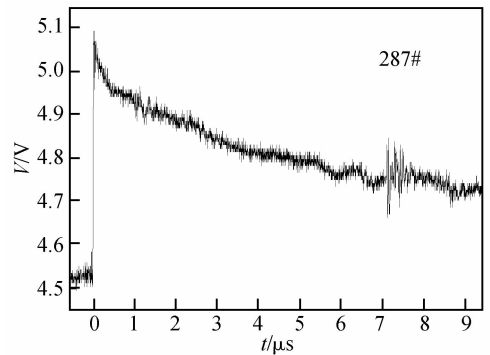


图 10 287# Mg_{0.2}Zn_{0.8}O 探测器光电响应下降沿

Fig. 10 Fall time of 287# Mg_{0.2}Zn_{0.8}O detector

器上升和下降时间分别为 19.24ns (10%~90%) 和 4ms (1~1/3), 如图 11 和图 12 所示. 从上述对比中发现, 在光电响应的上升和下降时间方面, 双缓冲层的 Mg_{0.2}Zn_{0.8}O 探测器均优于单缓冲层结构的 Mg_{0.2}Zn_{0.8}O 探测器, 尤其是下降时间要快约 10³ 倍.

与 ZnO 基探测器类似, 在紫外光照前后, Mg_{0.2}-Zn_{0.8}O 薄膜的表面态和体内的缺陷、位错对 O 的吸附和光解吸附作用是影响探测器光电响应的主要原因. 而且相比于 Mg_{0.2}Zn_{0.8}O 薄膜内位错和缺陷对

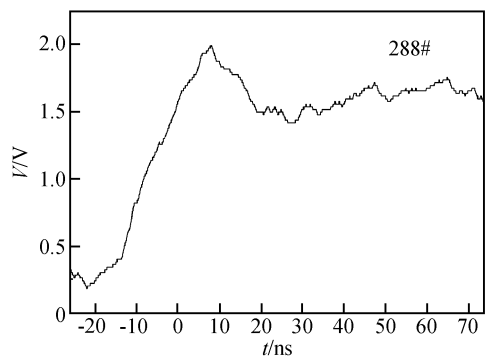


图 11 288# Mg_{0.2}Zn_{0.8}O 探测器光电响应上升沿

Fig. 11 Rise time of 288# Mg_{0.2}Zn_{0.8}O detector

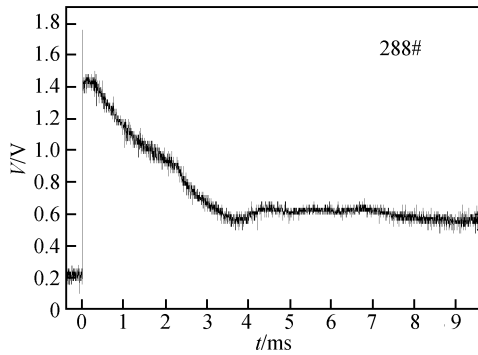


图 12 288# $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 探测器光电响应下降沿
Fig. 12 Fall time of 288# $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ detector

光电响应的影响,表面态的影响更加显著^[8].

当无光照时, $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜表面吸附了空气中的 O, 由于吸附的 O 与薄膜表面内的电子结合, 在 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜表面形成了 O^- 吸附态, 从而在表面下接近表面处形成了耗尽层, 成为电子势垒, 阻碍了电子的迁移, 使得电子的迁移率下降; 当有紫外光照时, 光生空穴被 O^- 吸附态所俘获, O 解吸附, 降低了表面处的势垒高度, 使得电子迁移率也增大了.

结合 RHEED 图样分析, 我们认为, 由于双缓冲层结构的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜的表面较为平整, 表面态密度较小, 表面态对 O 的吸附和解吸附的影响作用要小得多. 所以在同样的光照条件下, 相对于单缓冲层结构的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 探测器来说, 由于双缓冲层结构的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜的电子迁移率较大, 所以 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 探测器的叉指电极对光生载流子收集速率较快, 使得光电响应速度也较快^[9].

3.3 光生电流测试

以紫外灯作为辐照光源, 测得 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 探测器受紫外辐照前后的电流变化如图 13 和图 14 所示. 测试发现, 双缓冲层结构的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 探测器的暗态电流和明态电流均约是单缓冲层结构的 10^3 倍. 在 5V 偏压下, 双缓冲层结构和单缓冲层的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 探测器光生电流分别为 $1.74\mu A$ 和 $0.7nA$, 约为 2485 倍.

由前面的分析可知, 由于双缓冲层结构的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 薄膜有较少的表面态, 因而受表面吸附态的影响较小, 薄膜内电子的迁移率较大, 叉指电极对载流子的收集速率也较快, 双缓冲层结构的 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 探测器的暗态和明态的电流均较大, 同时在相同的光照作用下, 产生的光生电流也较大^[9].

3.4 光谱响应测试

对探测器光电响应谱的测试如图 15 所示. 测试

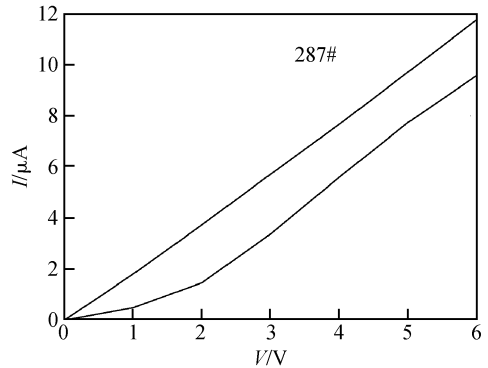


图 13 287# $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 探测器的明暗电流
Fig. 13 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ detector with double-buffer

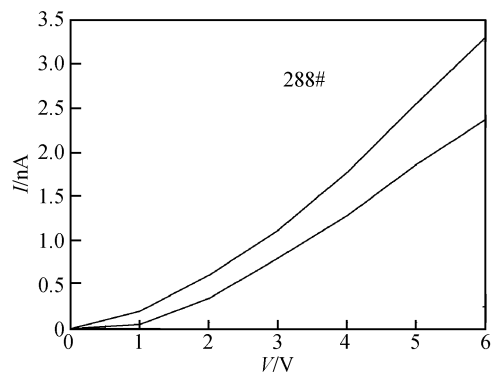


图 14 288# $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 探测器的明暗电流
Fig. 14 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ detector with single buffer

中采用 Xe 灯 (LAX 1450) 作为辐照光源, 锁相放大器 (SR 830) 用来采集取样电阻两端的数据, 取样电阻两端的偏置电压为 3V, 斩波器的频率为 100Hz. 由于 Xe 灯出射光功率随波长不同有很大的变化, 所以按照 Xe 灯光谱, 对不同波长的光校正后, 得到了 $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ MSM 紫外探测器的归一化光谱响应曲线, 如图 16 所示. 与 ZnO 基探测器比较, $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ 探测器的峰值响应波长约为 340nm 左右, 与前面所测透过率谱的结果较为一致.

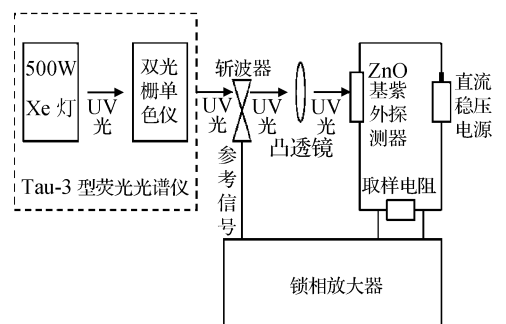


图 15 光电响应谱的测试
Fig. 15 Measurement of responsivity

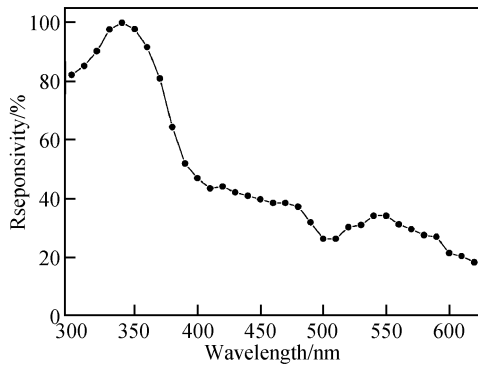


图 16 287# $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ 探测器的光电响应谱

Fig. 16 Spectral response of $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ UV detector

同时从图中还可以看到,随着激发光波长的变大,响应谱在长波方向有一些展宽,当响应度为峰值的一半时,对应的截止波长约为 395nm 左右,这是由于薄膜内存在杂质和晶格缺陷,在禁带中形成杂质能级,使得波长大于峰值波长的光会把杂质能级上的电子激发到导带中去,从而使得光响应谱相应地在长波方面有一定的展宽.另一方面,随着激发光波长的减小,响应度下降得很快,当激发光波长约 295nm 时,响应度降到了峰值的 80% 左右,这是因为随着激发光波长的减小,薄膜对光的吸收系数变大,入射光的穿透深度减小了,使得表面附近对入射光的吸收较多,产生的光生载流子较为密集,从而光生载流子的复合几率变大,寿命减少,光电流也随着下降,响应度也就降低了^[10~12].

4 结论

经过对以上两种不同生长结构的 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ MSM 型紫外探测器的响应时间和明暗电流的对比,可以看出,具有双缓冲层结构的 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ 探测器在响应时间方面,无论是上升还是下降,均有较快的响应;另一方面,还可以得知,双缓冲层结构的 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ 探测器的光生电流是单缓冲层结构的 2485 倍.经过分析认为,可能由于双缓冲层的结构的 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ 薄膜的表面更为平整,表面态密度较少,受表面吸附态的影响较小,从而使得制备的

$\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ 紫外探测器的响应速度有很大的提高,光生电流也较大.但是这两种结构的探测器在 5V 偏压下的明暗电流对比度均较小,为了提高探测器的明暗对比度和灵敏度,还应该从实验和理论两方面,对其生长机理、不同生长结构和退火处理方面做更进一步的测试和分析,这部分工作正在下一步的探索中.

参考文献

- [1] Look D C, Reynold D C, Hemsley J W, et al. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 811
- [2] Yang W, Vispute R D, Choopun S, et al. Ultraviolet photoconductive detector based on epitaxial $\text{Mg}_{0.34}\text{Zn}_{0.66}\text{O}$ thin films. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 2787
- [3] Yang Xiaodong, Zhang Jingwen, Bi Zhen, et al. Glancing-incidence X-ray analysis of ZnO thin films and ZnO/ZnMgO heterostructures grown by laser-MBE. *J Cryst Growth*, 2005, 284: 123
- [4] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, et al. $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a II-VI widegap semiconductor alloy. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2466
- [5] Lu Y M, Wu C X, Wei Z P, et al. Characterization of Zn/ $\text{Mg}_{0.12}\text{Zn}_{0.88}\text{O}$ heterostructure grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2005, 278: 299
- [6] Jung Y S, No Y S, Kim J S, et al. The effect of ZnO homo-buffer layer on ZnO thin films grown on *c*- Al_2O_3 (0001) by plasma assisted molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2004, 267: 85
- [7] Xu Q A, Zhang J W, Ju K R, et al. ZnO thin film photopconductive ultraviolet detector with fast photoresponse. *J Cryst Growth*, 2006, 289: 44
- [8] Tansley T L, Foley C P, Neely D F, et al. Anomalous thermal desorption from polycrystalline zinc oxide films. *Thin Solid Films*, 1984, 121: L85
- [9] Sharma P, Sreenivas K. Analysis of ultraviolet photoconductivity in ZnO films prepared by unbalanced magnetron sputtering. *J Appl Phys*, 2003, 93: 3963
- [10] Zeng Guangyu, Zhang Zhiwei, Zhang Cunlin. Optical-electronic detective technique. Beijing: Tsinghua University, 2005 (in Chinese)[曾光宇, 张志伟, 张存林. 光电检测技术. 北京: 清华大学出版社, 2005]
- [11] An Yuying, Zeng Xiaodong. Theory of optical-electronic detection. Xi'an: Xidian University Press, 2004 (in Chinese)[安毓英, 曾晓东. 光电探测原理. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2004]
- [12] Liang S, Sheng H, Liu Y, et al. ZnO Schottky ultraviolet photodetectors. *J Cryst Growth*, 2001, 225: 110

MSM Ultraviolet Photodetector of $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ by LMBE *

Bi Zhen^{1,2,3,†}, Zhang Jingwen², Bian Xuming², Wang Dong²,
Zhang Xin'an^{2,3}, and Hou Xun^{1,2,3}

(1 School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2 Key Laboratory of Photonics Technology for Information, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(3 School of Physics and Photoelectronics, Henan University, Kaifeng 475001, China)

Abstract: $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ films were deposited on the *c*-plane of sapphire by LMBE with two different structures. The films were all annealed in air at 900°C for 1h. Then interdigital Al electrodes were evaporated on the films using the standard lift-off technique. A $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ ultraviolet photodetector was obtained, with a fast rise time of 14.3ns and fall time of 6.5 μs .

Key words: $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ film; ultraviolet photodetector; response time

PACC: 6855; 7240; 7840

Article ID: 0253-4177(2007)08-1242-06

* Project supported by the Doctoral Fund of the Ministry of Education of China (No. 20030698008) and the Innovation Foundation for Outstanding Talents of Henan Province (No. 0421001500)

† Corresponding author. Email: jwzhang@mail.xjtu.edu.cn

Received 28 November 2006, revised manuscript received 24 March 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics