

文章编号: 1000-7032(2014)11-1291-06

## 基于立方相 MgZnO 薄膜的高响应度深紫外探测器

郑 剑<sup>1</sup>, 乔 倩<sup>2</sup>, 张振中<sup>1\*</sup>, 王立昆<sup>1</sup>, 韩 舜<sup>1</sup>, 张吉英<sup>1</sup>, 刘益春<sup>3</sup>, 王双鹏<sup>1</sup>,  
陈 星<sup>1</sup>, 姜明明<sup>1</sup>, 李炳辉<sup>1</sup>, 赵东旭<sup>1</sup>, 刘 雷<sup>1</sup>, 刘可为<sup>1</sup>, 单崇新<sup>1</sup>, 申德振<sup>1</sup>

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;  
2. 浙江海洋学院 船舶与海洋工程学院, 浙江 舟山 316022; 3. 东北师范大学 先进光电功能材料研究中心, 吉林 长春 130024)

**摘要:** 在超过相变临界厚度的立方相  $Mg_{0.29}Zn_{0.71}O$  薄膜上制备了 Au 插指电极 MSM 结构探测器件, 30 V 偏压下的峰值响应度可达 27.9 A/W (268 nm), 对应的外量子效率为 12900%。分析认为原位生长在立方相 MgZnO 薄膜上的极薄的结构相变层引入了高密度的界面态, 在立方相薄膜表面电极接触中起到了降低势垒、减小耗尽层宽度、增强电极注入电子的能力的作用, 使得器件形成高的光导增益。

**关键词:** 立方 MgZnO; 深紫外探测器; 光导增益

中图分类号: O484.4 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20143511.1291

## Cubic MgZnO Deep-ultraviolet Photodetector with High Responsivity

ZHENG Jian<sup>1</sup>, QIAO Qian<sup>2</sup>, ZHANG Zhen-zhong<sup>1\*</sup>, WANG Li-kun<sup>1</sup>, HAN Shun<sup>1</sup>,  
ZHANG Ji-ying<sup>1</sup>, LIU Yi-chun<sup>3</sup>, WANG Shuang-peng<sup>1</sup>, CHEN Xing<sup>1</sup>, JIANG Ming-ming<sup>1</sup>, LI Bing-hui<sup>1</sup>,  
ZHAO Dong-xu<sup>1</sup>, LIU Lei<sup>1</sup>, LIU Ke-wei<sup>1</sup>, SHAN Chong-xin<sup>1</sup>, SHEN De-zhen<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics,  
Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130033, China;  
2. School of Naval Architecture and Ocean Engineering, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;  
3. Center for Advanced Optoelectronic Functional Materials Research, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

\* Corresponding Author, E-mail: exciton@163.com

**Abstract:** An MSM solar-blind UV photodetector was fabricated on  $Mg_{0.29}Zn_{0.71}O$  thin film, which showed a large responsivity of 27.9 A/W at 30 V bias (268 nm). The ultra thin phase-transition layer leads to the improvement of the metal-semiconductor contact and more internal gain. The results provide a new choice to realize high performance MgZnO-based solar-blind UV detectors.

**Key words:** cubic MgZnO; deep-ultraviolet photodetector; photoconductive gain

## 1 引 言

全固态深紫外探测器在导弹预警、保密通信、弧光火焰探测等军事和民用领域具有广阔的应用前景,近年来备受关注。 $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 准二元合金系统的带隙可以从 ZnO 的 3.3 eV 调制

到 MgO 的 7.8 eV,是制备紫外探测器的理想半导体材料之一。目前,截止波长 300 nm 以下的 MgZnO 基紫外探测器已多有报道<sup>[1-4]</sup>。

对于在空气中传输损耗较大的深紫外光 (200 ~ 300 nm) 信号,相应探测器件的响应度显然是衡量其实用性的一个重要参数。然而,常见

收稿日期: 2014-04-20; 修订日期: 2014-05-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2011CB302006, 2011CB302002); 国家自然科学基金 (11134009, 61376054, 11174273, 11104265, 61177040) 资助项目

报道的 MgZnO 基深紫外探测器的光响应度只有 mA/W 量级,远低于较低 Mg 组分的 MgZnO 基和 ZnO 基近紫外探测器<sup>[5-6]</sup>。2009 年,中科院长春光机所王立昆等<sup>[7]</sup>报道获得了 10 V 偏压下响应度达到 396 mA/W 的立方相 MgZnO 基日盲紫外探测器,证实立方相 MgZnO 材料具有实现高性能日盲紫外探测器的优势。文章把器件性能的提高归因于薄膜晶体质量的改善。

由于 P 型掺杂的缺失, MgZnO 基紫外探测器目前主要是表面插指电极的金属-半导体-金属 (MSM) 结构。对于这种结构的本征光敏电阻型器件,金属半导体电极接触是薄膜结晶质量之外另一个影响光注入非平衡载流子的运输、收集的最直接因素。本文通过对比实验,发现在立方 MgZnO 层表面形成一层六方相 MgZnO 纳米颗粒层再沉积接触电极能够有效提高立方 MgZnO 基日盲紫外探测器的响应度。

## 2 实 验

MgZnO 薄膜由水平式低压 MOCVD 系统制备。采用高纯氮气(99.999%)作为载气,生长源为二乙基锌 (DEZn)、二甲基二茂镁 (BMCMg) 和高纯氧气(99.999%)。(0001)取向的 c 面蓝宝石衬底在放入生长室前经过 160 °C 的  $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ : $V(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3:1$  的溶液化学抛光 10 min。整个生长过程在富氧条件下进行,生长室压力为  $2 \times 10^4$  Pa,衬底温度为 400 °C。通过固定有机源的恒温阱温度、改变载源  $\text{N}_2$  流量来调控进入生长室的 Zn、Mg 束流,在衬底上先沉积一层约 5 nm 的 MgO 籽晶层,然后再逐渐增加 Zn 流量沉积一层约 35 nm 厚的组分渐变层,最后固定 Zn、Mg 束流制备外延层。

在一系列实验中,令 Zn、Mg 束流比在外延层分相临界值附近小范围变动,制备了 3 块不同组分的 MgZnO 薄膜样品。能量色散 X 射线光谱 (EDXS, GENESIS 2000 XMS 60S) 测试结果表明,其组分分别为 A:  $\text{Mg}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{O}$ ; B:  $\text{Mg}_{0.29}\text{Zn}_{0.71}\text{O}$ ; C:  $\text{Mg}_{0.24}\text{Zn}_{0.76}\text{O}$ 。

利用 Bruker D8-Discover 四圆 X 射线衍射仪和 Shimadzu UV-3101PC 双光束分光光度计表征样品的结构和光学特性,利用 HITACHI S-4800 电子扫描显微镜 (SEM) 观察样品的形貌,利用 Agilent B1500A 半导体分析仪和 150 W 氙灯光源的

探测器光谱响应测试系统测试 MSM 结构器件的 I-V 特性和光谱响应特性。

## 3 结果与讨论

### 3.1 薄膜结构、光学和形貌表征

图 1 (a) 和 (b) 分别给出了 3 块样品的室温紫外/可见透射光谱和  $\theta$ - $2\theta$  扫描 XRD 谱。可以看到,样品 A ( $\text{Mg}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{O}$ ) 是 (111) 取向单一立方相结构,有一条在光波长 270 nm 附近、对应于立方岩盐结构 MgZnO 的特征吸收边。随着 Zn 组分的增加,样品 B ( $\text{Mg}_{0.29}\text{Zn}_{0.71}\text{O}$ ) 除了表现出类似样品 A 的立方岩盐结构相特征外,还显现出弱的六方纤锌矿结构相的特征:纤锌矿结构 (0002) 特征衍射峰及其相应的光吸收,表明样品薄膜中有少量的六方纤锌矿相成分存在。进一步增加 Zn 组分,样品 C ( $\text{Mg}_{0.24}\text{Zn}_{0.76}\text{O}$ ) 的 XRD 谱中,位于  $\sim 34.6^\circ$  的六方纤锌矿结构 (0002) 特征峰强度超过了同时存在的立方岩盐结构 MgZnO (111) 的特征峰,其透射光谱在 330 nm 附近出现陡直的对应用于纤锌矿结构 MgZnO 的特征吸收边,说明样品 C 中六方相成分已经占有较大比例。

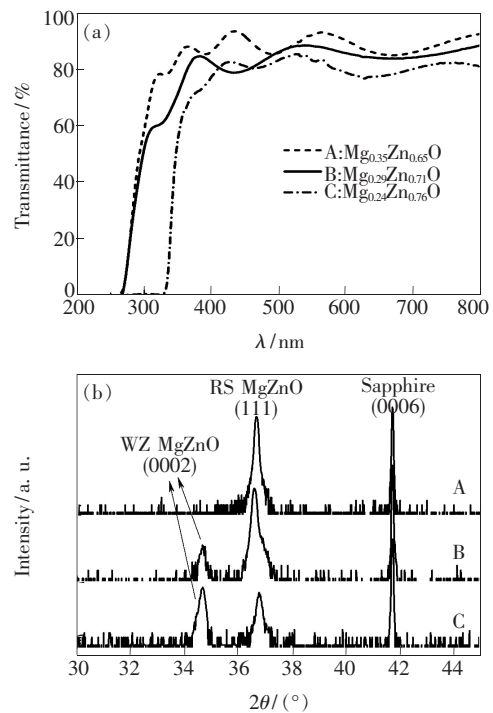


图 1 样品 A、B、C 的室温紫外/可见透射光谱 (a) 和  $\theta$ - $2\theta$  扫描 XRD 谱 (b)。

Fig. 1 Transmittance spectra (a) and  $\theta$ - $2\theta$  scans XRD patterns (b) of sample A, B and C at room temperature.

需要注意的是,这 3 块样品薄膜都是在 MgO 层和组分渐变缓冲层上制备的。这种动力学生长过程中出现的六方相应该是在厚度超过缓冲层结构模板限制临界厚度后,在生长界面上成核并逐步长大的<sup>[8]</sup>。也就是说,样品 B 和 C 是在衬底平面的法向方向分相的。

为了验证这种猜测,我们对样品的表面形貌和断面结构进行了表征。图 2 给出了 3 个样品的表面和断面扫描电子显微照片。从图中可以看到,样品 A 表面由一系列正三角形嵌套相连构成,是典型的(111)取向立方相 MgZnO 的表面形貌。样品 B 也能看到三角表面形貌,但是仔细观察可以发现,在这些三角形上面还有一些更小的纳米颗粒突起。在图 2(b)中,用箭头指出的一些较大的、尺寸在 10 ~ 20 nm 的颗粒已经能够看到

明显的六边形端面。这些纳米颗粒应该就是 XRD 谱和紫外/可见透射光谱中出现六方纤锌矿相特征的原因。这些六方纤锌矿相的纳米颗粒离散地分布于立方相薄膜表面,而在样品 B 的断面照片图 2(d)中,这种纤锌矿颗粒则几乎完全看不到,说明样品 B 中  $Mg_{0.29}Zn_{0.71}O$  外延层厚度应该是刚刚超出缓冲层立方相结构模板限制的临界厚度,结构相变刚刚开始。而样品 C 则由于生长室气相环境中 Zn 组分更高,底层结构模板共格生长的临界厚度更小,所以在薄膜生长早期就出现了六方纤锌矿相。至生长结束时,这些六方相的晶核已经长大,形成较厚的一层六方纤锌矿相晶粒层和典型的(0001)取向六方相表面形貌,如图 2(c)和(e)所示。这些结果与前面的透射光谱和 XRD 谱分析结果一致。

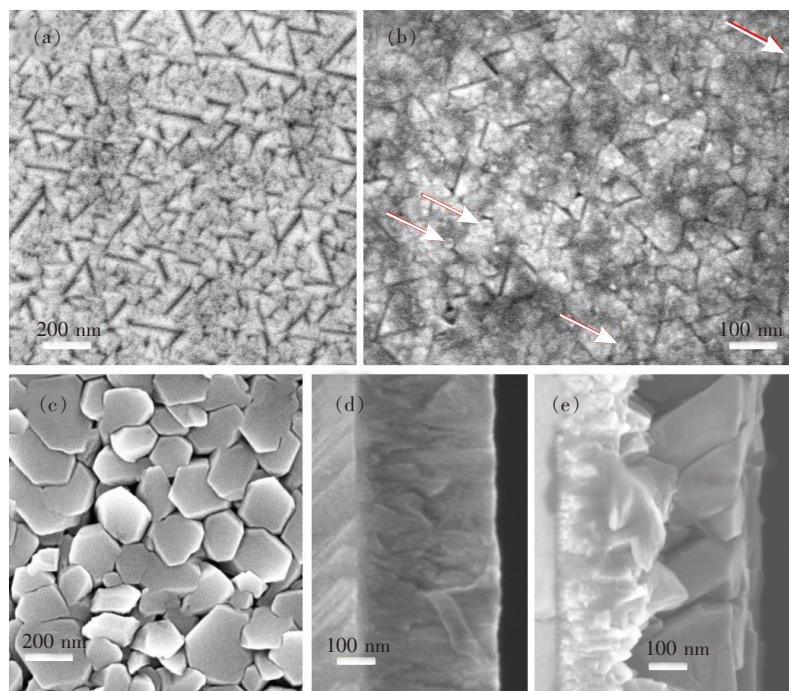


图 2 样品 A(a)、B(b)、C(c)的表面形貌照片以及样品 B(d)、C(e)的断面照片。

Fig. 2 Top view SEM images of sample A (a), B (b) and C (c), and cross sectional SEM images of sample B(d) and C(e).

### 3.2 MSM 结构器件制备及性能测试

在 3 块样品上利用真空热蒸发蒸镀一层约 60 nm 厚的金(Au),利用标准的光刻工艺制备 Au 插指电极,形成如图 3 所示的 MSM 结构器件。其中,Au 插指电极共 12 对,插指的长度为 500  $\mu\text{m}$ ,指宽为 5  $\mu\text{m}$ ,插指间距为 2  $\mu\text{m}$ 。

利用氙灯光源紫外探测器光谱响应测试系统对 3 个器件的光响应谱进行了测试,图 4(a)给出

了它们响应度归一化的光响应谱。可以看到,基于样品 C 的器件的光响应峰位于波长 315 nm,而基于样品 A 和 B 的器件的响应峰分别位于日盲紫外波段的 264 nm 和 268 nm 附近,与前面透射光谱显示的样品的吸收边基本一致。其中,样品 B 尽管表面有一层带隙更小的六方相纳米颗粒,在透射谱中也显现出相应的光吸收,但是在光响应谱中却观察不到相应的特征成分。这进一步证

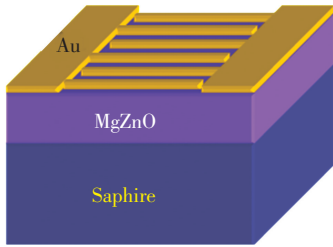


图 3 Au 插指电极 MSM 结构器件示意图

Fig. 3 Schematic illustration of MSM structure MgZnO photodetector

明样品 B 中在立方相薄膜表面原位生长的一层六方相纳米颗粒是离散的,与样品 C 中六方相颗粒长大到紧密相连横向导通不同。因此,器件 B 中只有被电极覆盖的部分六方相纳米颗粒参与了器件电流回路,与下面的立方相薄膜串联。而由于立方相 MgZnO 薄膜的带隙较大,当正面照射光子能量介于两相 MgZnO 带隙之间、只激活六方相 MgZnO 纳米颗粒层的时候,一方面这些参与器件电流回路的六方相 MgZnO 纳米颗粒被 Au 电极遮挡,另一方面其载流子输运受到立方相 MgZnO 薄膜势垒阻挡,光生载流子难以形成光电流。所以,器件 B 的光响应只表现出立方相 MgZnO 薄膜的响应特性,谱型与 A 样品的几乎一样,响应区在日盲紫外波段。

图 4(a)中标注了 3 个器件在相应偏压下的峰值响应度。可以看到,器件 C 同文献报道的六方相 MgZnO 基近紫外探测器一样具有高光电导增益的特点,在 1 V 偏压下,峰值响应度达到 63.5 A/W。而器件 A 和 B 虽然光响应谱很接近,但是二者的光响应度相差很大:在 30 V 偏压下,器件 A 的最大响应度为 9 mA/W,而器件 B 的最大响应度为 27.9 A/W,后者比前者大了 3 个数量级以上。图 4(b)给出了器件 B 的峰值响应度随偏压的变化曲线。在 268 nm 光的照射下,在偏压从 1 V 增加到 30 V 的过程中,器件 B 的响应度从 0.43 A/W 近似线性增加到 27.9 A/W,没有出现饱和现象。据我们所知,如此高响应度的 MgZnO 基深紫外探测器目前尚未有报道。

利用光响应度与量子效率的关系式可以计算器件的外量子效率:

$$R = \frac{q\lambda\eta}{hc} = \frac{\eta\lambda}{1.24} (\text{A/W}), \quad (1)$$

其中,  $R$  是光探测器的响应度,  $q$  是电子电量,  $\lambda$  是

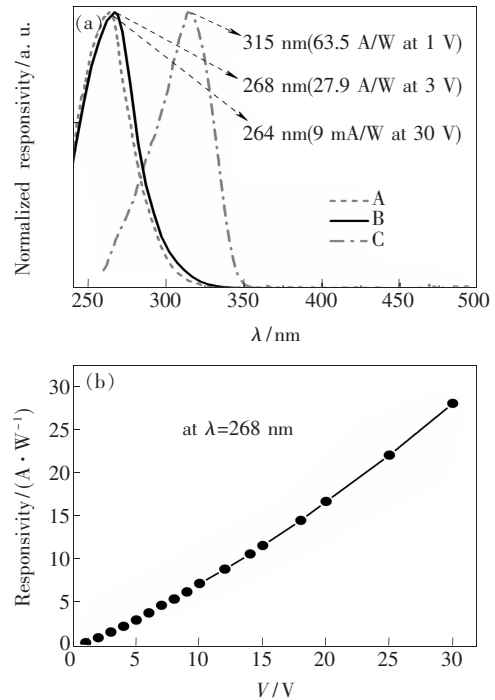


图 4 (a) 强度归一化光响应谱; (b) 器件 B 的峰值响应度随偏压的变化。

Fig. 4 (a) Normalized spectral response of MgZnO-based UV photodetectors. (b) Dependence of the peak responsivity of photodetector B on the bias applied.

被探测光的波长(单位为  $\mu\text{m}$ ),  $\eta$  是量子效率,  $h$  是普朗克常量,  $c$  是光在真空中的传播速度。计算得到的器件 B 在 30 V 偏压下的外量子效率为 12900%, 说明其存在极大的增益。这一增益与偏压关系没有明显的非线性特征, 应归因于光导增益效应<sup>[9]</sup>。显然, 器件 A 在相同的测试条件下并没有出现如此高的光导增益。考虑到前面分析的两个器件样品的区别, 我们认为生长在样品 B 立方相 MgZnO 薄膜表面的极薄的结构相变层在形成器件高的光导增益方面起到了重要的作用。理想本征光导体增益模型中光导增益系数为

$$G = \frac{\tau}{\tau_i} = \frac{\tau\mu E_x}{l} = \frac{\tau\mu V}{l^2}, \quad (2)$$

其中,  $\tau$  为光注入载流子复合寿命(一般为少子寿命),  $\tau_i$  为电子在电极之间渡越所需时间,  $\mu$  为电子迁移率,  $E_x$  为电极间电场强度,  $l$  为电极间距,  $V$  为偏压。对于已知器件结构, 光导增益大小主要由少子复合寿命  $\tau$  和电子迁移率  $\mu$  决定。因此, 通过某些俘获机制延长少子寿命或者提高晶体质量增加电子迁移率是增大光导增益、获得高响应度器件的有效途径。然而实际上, 这一模型设想

光生空穴缓慢向电极输运、电子多次循环补偿注入的情况在欧姆接触的器件中是合适的,但在非欧姆接触的器件中则必须考虑电极与半导体接触势垒对电子注入可能的影响。对于 Au 插指电极的 MgZnO 基 MSM 结构器件而言,由于样品是非故意掺杂的,所以需采用一对背靠背的肖特基模型来分析<sup>[10]</sup>,器件电子注入需要越过处于反偏那一侧的电极接触势垒(金属侧势垒)。

图 5 给出了器件 A 和 B 的无光照  $I$ - $V$  特性曲线,为了方便比较,图中把器件 A 的暗电流放大了 100 倍。可以看到,基于纯立方相 MgZnO 薄膜的器件 A 的暗电流大小随偏压变化呈非线性开方幂的关系,是典型的厚阻挡层反向肖特基  $I$ - $V$  线型<sup>[11]</sup>,表明器件 A 中电极接触势垒宽度较大,在 30 V 偏压下电流只有 2.5 pA,对应电阻值约为  $10^{13} \Omega$ 。而器件 B 的暗电流大小随偏压变化接近线性关系,在 30 V 偏压下的暗电流为 2.3 nA,对应电阻值约为  $10^{10} \Omega$ 。显然,介于电极和薄膜之间的一层极薄的结构相变层给立方相 MgZnO 薄膜表面引入了高密度的位错和缺陷构成的界面态,不仅会由于“钉扎”效应降低接触势垒,而且会增加界面附近结区电子密度,减小势垒宽度,使得器件 B 的等效电阻相较于器件 A 大幅减小。这是金属半导体形成欧姆接触的常见机制<sup>[12]</sup>。因此,当光生载流子分离输运时,器件 A 的厚阻挡层势垒不利于负电极电子注入形成光导增益,而器件 B 接近欧姆接触的电极则能够及时提供补偿注入电子,产生大的光导增益。当然,肖特基型器件可能存在有别于光导增益的另一种光生载流子密度引起的内增益机制<sup>[13-14]</sup>,但是对于高

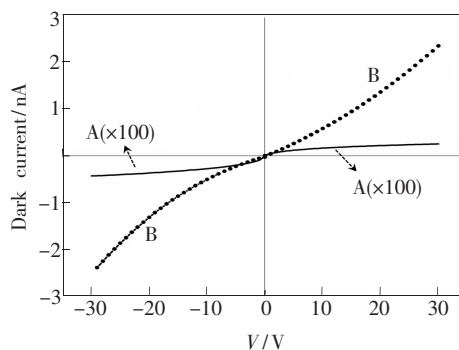


图 5 器件 A 和 B 的无光照  $I$ - $V$  特性曲线

Fig. 5  $I$ - $V$  characteristics of MSM device A and B in the dark

Mg 组分的 MgZnO 基深紫外探测器,从已有报道<sup>[14]</sup>和器件 A 来看,这一机制对器件响应度的提高远没有光导增益机制效果明显。

## 4 结 论

为提高 MgZnO 基紫外探测器的光响应度,在 (111) 取向的高 Zn 组分立方相 MgZnO 薄膜上先原位生长一层极薄的六方相 MgZnO 纳米颗粒层,然后再制备 Au 插指电极 MSM 结构紫外探测器。器件光响应谱与直接在立方相 MgZnO 薄膜上制备 Au 插指电极的器件近乎相同,但是光响应度却显著增大,30 V 偏压下的峰值响应度高达 27.9 A/W,对应的外量子效率为 12900%。分析认为,原位生长在立方相 MgZnO 薄膜表面上的极薄的结构相变层给底层立方相 MgZnO 薄膜引入了高密度的位错和缺陷构成的界面态,在立方相薄膜表面电极接触势垒中能够降低势垒,减小耗尽层宽度,进而提高电极注入电子的能力,使得器件形成高的光导增益,光响应度显著增加。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Yang W, Hullavarad S S, Nagaraj B, *et al.* Compositionally-tuned epitaxial cubic  $Mg_xZn_{1-x}O$  on Si (100) for deep ultra-violet photodetectors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(20):3424-3426.
- [ 2 ] Ju Z G, Shan C X, Jiang D Y, *et al.*  $Mg_xZn_{1-x}O$ -based photodetectors covering the whole solar-blind spectrum range [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(17):173505-1-3.
- [ 3 ] Du X L, Mei Z X, Liu Z L, *et al.* Controlled growth of high-quality ZnO-based films and fabrication of visible-blind and solar-blind ultra-violet detectors [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(45):4625-4630.
- [ 4 ] Zheng Q H, Huang F, Ding K, *et al.* MgZnO-based metal-semiconductor-metal solar-blind photodetectors on ZnO substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(22):221112-1-3.
- [ 5 ] Yang W, Vispute R D, Choopun S, *et al.* Ultraviolet photoconductive detector based on epitaxial  $Mg_{0.34}Zn_{0.66}O$  thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(18):2787-2789.
- [ 6 ] Liu Y, Gorla C R, Liang S, *et al.* Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD [J]. *J. Electron.*

- Mater.*, 2000, 29(1):69-74.
- [ 7 ] Wang L K, Ju Z G, Zhang J Y, *et al.* Single-crystalline cubic MgZnO films and their application in deep-ultraviolet optoelectronic devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(13):131113-1-3.
- [ 8 ] Kunisu M, Tanaka I, Yamamoto T, *et al.* The formation of a rock-salt type ZnO thin film by low-level alloying with MgO [J]. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2004, 16(21):3801-3806.
- [ 9 ] Garrido J A, Monroy E, Izpura I, *et al.* Photoconductive gain modelling of GaN photodetectors [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 1998, 13(6):563-568.
- [ 10 ] Liu K W, Sakurai M, Aono M. ZnO-based ultraviolet photodetectors [J]. *Sensors*, 2010, 10(9):8604-8634.
- [ 11 ] Liu E K. *Semiconductor Physics* [M]. Beijing: Natinal Defence Industry Press, 1997:186 (in Chinese).
- [ 12 ] Brillson L J, Lu Y. ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 109(12):121301-1-34.
- [ 13 ] Tabares G, Hierro A, Ulloa J M, *et al.* High responsivity and internal gain mechanisms in Au-ZnMgO Schottky photodiodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(10):101112-1-3.
- [ 14 ] Hou Y N, Mei Z X, Liu Z L, *et al.* Mg<sub>0.55</sub>Zn<sub>0.45</sub>O solar-blind ultraviolet detector with high photoresponse performance and large internal gain [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(10):103506-1-3.



郑剑(1984 -), 男, 江苏徐州人, 博士研究生, 2006 年于中国矿业大学获得学士学位, 主要从事宽禁带 II-VI 族半导体材料与器件方面的研究。

E-mail: photonicrystal@163.com



张振中(1977 -), 男, 吉林长春人, 研究员, 2004 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位, 主要从事宽禁带 II-VI 族半导体光电子材料和器件方面的研究。

E-mail: exciton@163.com

## 《发光学报》成为美国《EI》收录源期刊

2010 年 3 月 25 日,《发光学报》接到 EI 中国信息部通知:从 2010 年第 1 期起正式被《EI》(《工程索引》)收录为刊源。

EI 作为世界领先的应用科学和工程学在线信息服务提供者,是全世界最早的工程文摘来源,一直致力于为科学研究者和工程技术人员提供最专业、最实用的在线数据、知识等信息服务和支持。《发光学报》被 EI 收录,对加强我国发光学研究领域及论文作者开展更广泛的国内外交流,提升我国技术人员学术声誉具有积极的促进作用。

《发光学报》由中国物理学会发光分会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,徐叙琰院士和范希武研究员任名誉主编,申德振研究员担任主编。《发光学报》自 1980 年创刊以来,在业内专家的大力支持下,得到了健康、快速的发展。《发光学报》2011 年度影响因子为 1.762,已成为我国物理学领域有较大影响的学术刊物。

《发光学报》能够进入《EI》,是国际社会对工作在发光学科研领域里的我国科学工作者学术水平的认可,是对长春光机所主办期刊的认可。《发光学报》成为《EI》源期刊后,将获得更好的办刊平台,为将《发光学报》办成有特色的精品期刊创造了良好的条件。