

文章编号: 1000-7032(2014)12-1405-05

## Mg 含量对 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$ 薄膜电学性质的影响

李超群<sup>1,2</sup>, 张振中<sup>1\*</sup>, 谢修华<sup>1,2</sup>, 陈洪宇<sup>1,2</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. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 通过金属有机物化学气相沉积法制备了不同 Mg 组分的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  ( $x=0, 0.03, 0.14$ ) 薄膜。透射谱中  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  薄膜的光学带隙随  $x$  增大而出现的蓝移证实了 Mg 在 ZnO 晶格中的替位掺入。薄膜上金叉指电极间的变温  $I-V$  曲线显示, 在同等温度下, Ga 掺杂  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  薄膜的电阻率随着  $x$  值的增大而逐渐升高。这是由于 Mg 组分增大材料的导带底显著上升, Ga 的施主能级深度增大, 导致 n 型载流子浓度降低。根据  $I-V$  曲线计算了 270 K 温度下  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  薄膜的浅能级施主深度。与  $x=0, 0.03, 0.14$  对应的施主能级深度分别为 45.3, 58.5, 65 meV, 说明随着薄膜 Mg 含量的升高, Ga 的施主能级深度有增加的趋势。

**关键词:** MgZnO; Ga 掺杂; 能级深度; 电阻

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20143512.1405

## Influence of Mg Content on The Electrical Property of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$ Films

LI Chao-qun<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhen-zhong<sup>1\*</sup>, XIE Xiu-hua<sup>1,2</sup>, CHEN Hong-yu<sup>1,2</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. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

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

**Abstract:**  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  ( $x=0, 0.03, 0.14$ ) films were prepared by metal organic chemical vapor deposition method. The transmission spectra of  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  films were measured. The optical band gap shows blue shifting on the transmission spectra with the increase of letter  $x$ . 12 pairs of interdigital electrodes were prepared on all  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  films.  $I-V$  curves of  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  films were measured at different temperature, and the temperature resistance curves of  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  films were obtained under certain voltage. The normalized  $R-T$  curve shows that the resistance of  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  films increases with the increasing of  $x$  at the same temperature. It is attributed to that the width of bandgap expands with the concentration of Mg ions, which leads to reduction of carrier concentration. The ionization energy for shallow donor impurities in the  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  lattice was calculated. When the mole fraction of Mg is 0, 3% and 14%, the ionization energy for shallow impurity is 45.3, 58.5 and 65 meV, respectively. The data show that the ionization energy for Ga donor obviously increases with the increasing of Mg concentration.

**Key words:** MgZnO; Ga doped; ionization energy; resistivity

收稿日期: 2014-05-07; 修订日期: 2014-06-15

基金项目: 国家自然科学基金(11134009, 21100146, 61376054); 国家“973 计划”(2011CB302006)资助项目

## 1 引 言

$\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  材料随着 Mg 含量  $x$  的变化可实现从 3.3 ~ 7.8 eV 的一系列带隙调节,使基于  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  材料的光电器件工作波长可覆盖很大一部分深紫外区域。相比于其他宽带隙半导体材料系统,  $\text{MgZnO}$  材料具有较高的电子饱和漂移速度和高的抗辐射强度<sup>[1]</sup>, 较容易获得低位错密度的薄膜, 是制备深紫外光电器件的重要材料。  $\text{MgZnO}$  载流子浓度的调控对改善器件的性能具有十分重要的意义。 Ga、Al 等 III 族元素是 ZnO 基材料常用的 n 型掺杂剂。 Ga 的离子半径与 Zn 接近, 容易形成替位掺杂。 目前, Ga 掺杂  $\text{MgZnO}$  薄膜已经用分子束外延法、溶胶-凝胶法、水热法、化学气相沉积法 (CVD) 等多种方法实现<sup>[2-11]</sup>。 认识 Ga 在  $\text{MgZnO}$  材料中的施主深度及其变化趋势, 有利于调控  $\text{MgZnO}$  材料的电学特性。 本文通过对不同  $x$  值的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  薄膜的电学性质随温度变化情况进行对比, 研究了 Mg 组分的变化对等浓度 Ga 掺杂的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  薄膜电阻率的影响。

## 2 实 验

Ga 掺杂的  $\text{MgZnO}$  (ZnO) 薄膜采用金属有机物化学气相沉积设备 (MOCVD) 制备, 衬底为  $c$  面蓝宝石。 衬底依次经历三氯乙烯、丙酮、乙醇超声清洗和氮气吹干后放入生长室。 所用金属源为  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ 、 $\text{DEZn}$ , 掺杂源为  $\text{TEGa}$ , 由高纯氮气作为载气将生长源带入生长室内。 以高纯氧气 (99.999%) 作为薄膜生长所需的氧源。 生长衬底温度为  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , 生长室气压为  $2.67 \times 10^4\text{ Pa}$ , 生长时间均为 2 h。 利用真空蒸发沉积方法在所制备的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  薄膜表面镀 50 nm 厚的 Au 膜, 通过曝光和湿法刻蚀工艺制备叉指电极从而形成 MSM 结构光电探测器件。 薄膜组分由 XPS 测定, 光学透射谱由紫外-可见分光光度计测得。

## 3 结果与讨论

图 1 为 3 种不同 Mg 摩尔分数的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  薄膜样品在室温下测试的透射谱。 由 XPS 测定得知  $x$  值分别为 0, 0.03, 0.14。  $x=0$  的样品即 ZnO:Ga 薄膜的吸收边为 380 nm,  $x=0.03$  的薄膜

的吸收边为 366 nm,  $x=0.14$  的薄膜的吸收边为 346 nm。 可见随着 Mg 组分的升高, 样品透射峰边出现明显蓝移。 这一现象支持了 Mg 在 ZnO 晶格中为替位掺杂的论断。

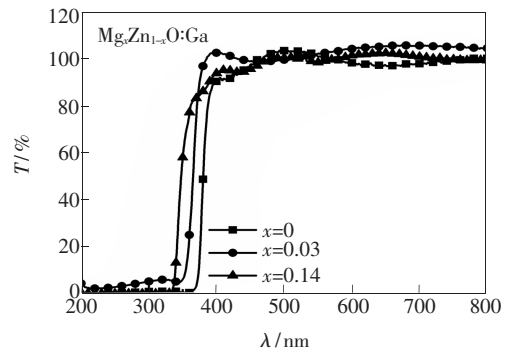


图 1  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  膜在室温下测试的透射谱

Fig. 1 Transmittance spectra of  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  films measured at room temperature

图 2 为  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  薄膜上通过制备叉指电极构成的金属-半导体-金属 (MSM) 光电探测器件的结构示意图。  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  薄膜厚度约为 500 nm。 Au 叉指电极厚度为 50 nm, 电极尺寸为  $500\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ , 叉指电极间距为  $2\text{ }\mu\text{m}$ , 共有 12 对。

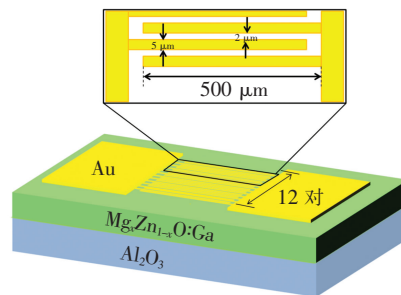


图 2  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  薄膜上制备的叉指 MSM 光电探测器件结构示意图

Fig. 2 Schematic illustration of  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  based MSM photodetector

图 3 为  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  薄膜在变温条件下测得的  $I-V$  曲线, 可以看出 Au 电极与  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  薄膜的接触为肖特基接触。 图 3(a)、(b)、(c) 分别对应  $x=0, 0.03, 0.14$  的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  薄膜。 从图 3(a) 可以看出, 随着温度的升高, ZnO:Ga 薄膜电阻有一个先升高再降低的过程。 图 3(b) 和 (c) 为  $x=0.03$  和  $x=0.14$  时  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Ga}$  薄膜的  $I-V$  曲线。 由于  $T$  低于 210 K 时, 电阻超出测试系统的量程, 提示漏电流, 所以测试从

210 K 开始。从图中可见, 由于 Mg 的掺入, 薄膜的电阻显著升高, 幅度超过 5 个数量级。随着温度的升高, 由于施主不断地电离, 所以电阻呈降低趋势。

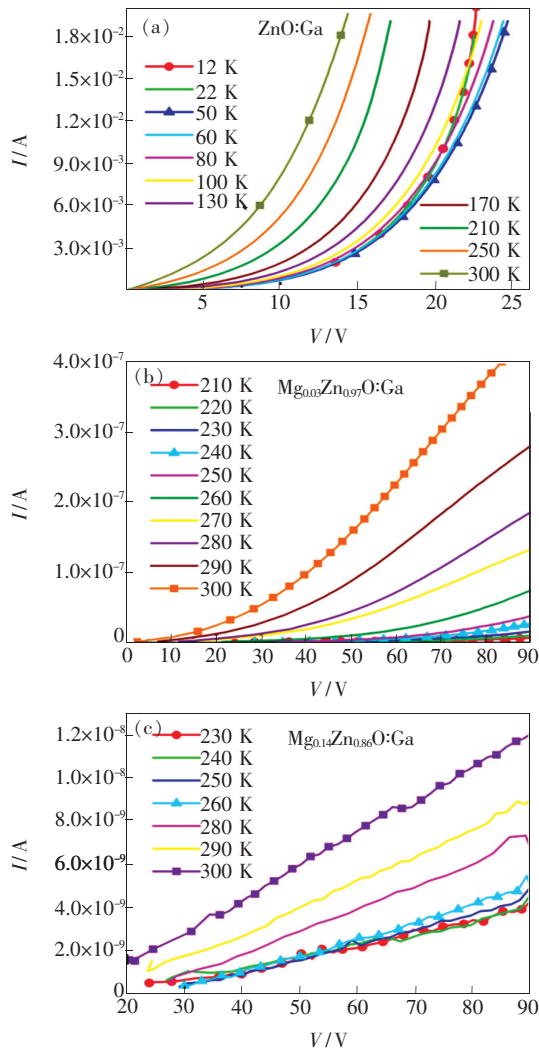


图 3  $x=0$  (a),  $0.03$  (b),  $0.14$  (c) 时的  $Mg_xZn_{1-x}O:Ga$  薄膜的变温  $I-V$  曲线。

Fig. 3  $I-V$  curve of  $Mg_xZn_{1-x}O:Ga$  films at different temperature for  $x=0$  (a),  $0.03$  (b),  $0.14$  (c).

图 4 所示为一定电压下, 通过图 3 的电流-电压曲线计算得到的  $Mg_xZn_{1-x}O:Ga$  薄膜的温度-电阻 ( $R-T$ ) 曲线。可以看出对于等浓度 Ga 掺杂的  $MgZnO$  薄膜, 尽管 Mg 的含量不同, 电阻均呈现随温度升高而降低的趋势。图 4(d) 为 3 种 Mg 浓度曲线的组合对比图, 可见在同等温度  $T$  下, 随着  $x$  值的增大, Ga 掺杂  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜的电阻越来越大。电阻率可由下式<sup>[12]</sup>计算:

$$\rho = \frac{1}{qu_n n}, \quad (1)$$

式中  $\mu_n$  为载流子迁移率,  $n$  为载流子浓度。3 个样品都是同一温度沉积生长的, 源的 VI/II 比也几乎一致, 结晶质量彼此接近, 生长过程中 Ga 源

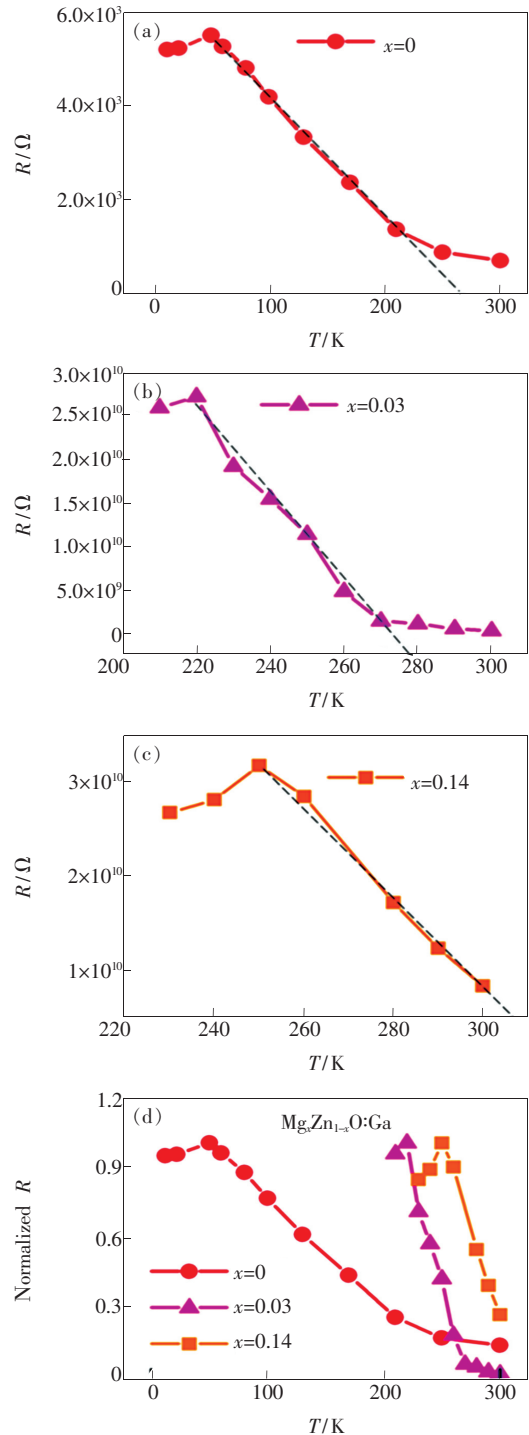


图 4  $Mg_xZn_{1-x}O:Ga$  薄膜在一定电压下的温度-电阻 ( $R-T$ ) 曲线。(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.03$ ; (c)  $x=0.14$ ; (d) 3 条曲线的组合对比。

Fig. 4  $R-T$  curve of  $Mg_xZn_{1-x}O:Ga$  films at defined voltage. (a)  $x=0$ . (b)  $x=0.03$ . (c)  $x=0.14$ . (d) Integrate picture of the above.

流量均固定,因此晶格失配和缺陷对载流子的散射影响是几乎一样的。在这种情况下,同样温度下表观测量电阻的不同,应该是由载流子浓度  $n$  的不同以及肖特基接触的差异引起的。从图 3 可知,随着 Mg 含量的增加,电极接触的肖特基特性越来越弱。其影响应该是降低整体的表观测量电阻,但实际测量结果却是电阻在逐渐增大。因此,  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ : Ga 薄膜中载流子浓度应该是随 Mg 含量的升高而显著降低的。

造成该结果的原因可能是:随着  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  薄膜 Mg 含量的升高,薄膜的导带上升幅度较大,而 Ga 的施主能级位置变化并不显著,因此 Ga 的施主能级深度增加,导致电离出来的 n 型载流子浓度变小。若忽略载流子浓度与电离施主浓度的差别,则载流子浓度可用下式表示:

$$n_0 = \frac{(N_D N_C)^{1/2}}{2} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{2k_0 T}\right), \quad (2)$$

式中:  $N_D$  为杂质浓度;  $\Delta E_D = E_C - E_D$ , 为施主杂质电离能;  $N_C$  为导带的有效状态密度。由于  $N_C \propto T^{3/2}$ , 所以在低温下有

$$n_0 \propto T^{3/4} \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{2k_0 T}\right). \quad (3)$$

由图 4(a) 中曲线可知,  $\text{ZnO}$ : Ga 薄膜电阻在 250 K 时出现拐点, 温度高于 250 K 后薄膜电阻随温度变化程度明显减弱, 趋于稳定。可以认为

250 K 时  $\text{ZnO}$ : Ga 薄膜内的施主开始接近饱和离化,  $x = 0.03$  时,  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ : Ga 薄膜的电阻拐点出现在 270 K;  $x = 0.14$  时,  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ : Ga 薄膜的电阻拐点超过 300 K。本文忽略薄膜迁移率随 Mg 含量的变化, 根据半导体的  $R$ - $T$  关系式(3)拟合, 可得  $x = 0$  时的  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ : Ga 薄膜施主离化能为 45.3 meV。同法可得  $x = 0.03$  时的薄膜施主离化能为 58.5 meV,  $x = 0.14$  时的薄膜施主离化能大于 65 meV。与  $\text{ZnO}$  中 Ga、Al、In 等浅能级施主能级为 50 meV 左右相比, 我们的结果稍微偏小<sup>[13]</sup>。其原因是本文假设只有一种施主杂质 Ga 存在, 且没有将肖特基接触的影响考虑进拟合过程。但本文计算结果仍可说明, 随着  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ : Ga 薄膜中 Mg 含量的升高, Ga 的杂质能级深度有增加的趋势。

## 4 结 论

通过 MOCVD 法制备了 Mg 摩尔分数分别为 0.3% 和 14% 的  $\text{MgZnO}$ : Ga 薄膜, 3 种薄膜具有相同的 Ga 掺杂水平。透射谱上吸收边的蓝移表明 Mg 组分进入到了  $\text{ZnO}$  晶格的格位。通过测量不同  $x$  值  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ : Ga 薄膜的上叉指电极之间的变温  $I$ - $V$  曲线, 发现施主杂质 Ga 的能级深度随 Mg 组分的增加而逐渐增大, 这被归结为  $\text{MgZnO}$  随 Mg 组分增加而引起的导带逐渐上移。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Pintilie L, Pintilie I. Ferroelectrics: New wide-gap materials for UV detection [J]. *Mat. Sci. Eng. B: Solid*, 2001, 80(1-3):388-391.
- [ 2 ] Hsueh K P, Cheng Y C, Lin W Y, et al. Physical properties of Al-doped  $\text{MgZnO}$  film grown by RF magnetron sputtering using  $\text{ZnO}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  target [J]. *SPIE*, 2011, 8110:81100X-1-6.
- [ 3 ] Liu W S, Liu Y H, Chen W K, et al. Transparent conductive Ga-doped  $\text{MgZnO}/\text{Ag}/\text{Ga}$ -doped  $\text{MgZnO}$  sandwich structure with improved conductivity and transmittance [J]. *J. Alloys Compd.*, 2013, 564:105-113.
- [ 4 ] Su L X, Zhu Y, Zhang Q L, et al. Solar-blind wurtzite  $\text{MgZnO}$  alloy films stabilized by Be doping [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, 46(24):245103-1-4
- [ 5 ] Zhang S B, Wei S H, Zunger A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of  $\text{ZnO}$  [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 63(7):075205-1-6.
- [ 6 ] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, et al. Characterization of homoepitaxial p-type  $\text{ZnO}$  grown by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(10):1830-1832.
- [ 7 ] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on  $\text{ZnO}$  [J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4(1):42-46.
- [ 8 ] Kato H, Sano M, Miyamoto K, et al. Growth and characterization of Ga-doped  $\text{ZnO}$  layers on  $a$ -plane sapphire substrates grown by molecular beam epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth*, 2002, 237:538-543.

- [ 9 ] Honda T, Oda T, Mashiyama Y. Fabrication of *c*-axis oriented Ga-doped MgZnO-based UV transparent electrodes by molecular precursor method [J]. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2010, 7(10):2471-2473. .
- [10] Gao L L, Xu Y, Zhang M, *et al.* Effects of Mg contents on photoelectric properties and N doped behaviors in N doped Mg-ZnO films [J]. *Opt. Precision Eng.* (光学精密工程), 2014, 22(5):1198-1203 (in Chinese).
- [11] Fan Y Y, Shen X H, Sang Y J. No reference image sharpness assessment based on contrast sensitivity [J]. *Opt. Precision Eng.* (光学精密工程), 2011, 19(10): 2485-2493 (in Chinese).
- [12] Sze S M. *Physics of Semiconductor Devices* [M]. 3rd ed. Canada: Wiley-Interscience, 1969:25.
- [13] Meyer B K, Alves H, Hofmann D M, *et al.* Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO [J]. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2004, 241(2):231-260.



李超群(1986 -),女,内蒙古通辽人,博士研究生,2008年于吉林大学获得学士学位,主要从事宽带隙半导体薄膜材料及深紫外探测器器件方面的研究。

E-mail: licq9682@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 族半导体电子材料和器件方面的研究。

E-mail: exciton@163.com

## 向您推荐《液晶与显示》——中文核心期刊

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国惟一的液晶学科和显示技术领域综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶专业分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域最新理论研究、科研成果和创新技术,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,是宣传、展示我国该学科领域和产业科技创新实力与硕果,进行国际交流的平台。本刊是英国《科学文摘》(INSPEC)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、“中国科技论文统计源期刊”等 20 余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊。

《液晶与显示》征集有关各类显示材料及制备方法、材料物理和化学、液晶光学与光子学、生物液晶;液晶显示、有机电致发光显示、等离子体显示、阴极射线管显示、发光二极管显示、场发射显示、3D 显示、微显示、真空各类荧光显示、电致变色显示及其他新型显示、各类显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术和器件应用、显示材料和器件的测试方法与技术、与显示相关的成像技术和图像处理等研究论文。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿和订阅。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 40 元。国内邮发代号:12-203;国外发行代号:4868BM。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号

《液晶与显示》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176059

E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn

国内统一刊号:CN 22-1259/O4

国际标准刊号:ISSN 1007-2780

国际刊名代码(CODEN):YYXIFY

传 真:(0431)84695881

网 址:www.yjxs.com