

文章编号: 1000-7032(2015)11-1233-07

ZnO 单晶和 BeZnO 合金的生长及其紫外探测器研究

王玉超¹, 张权林², 苏龙兴², 沈正川¹, 吴天准^{3*}, 汤子康^{2,4*}

(1. 西昌卫星发射中心, 四川 西昌 615000; 2. 中山大学理工学院 光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510000;
3. 中国科学院 深圳先进技术研究院, 广东 深圳 518055; 4. 香港科技大学 物理系, 香港 999077)

摘要: 用分子束外延(MBE)的方法在 *c* 面蓝宝石衬底上生长出了高质量的 ZnO 单晶薄膜和 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金薄膜。X 射线光电子能谱(XPS)测试结果表明,合金材料中 Be 元素的摩尔分数分别为 1.8%、4.9%、8.0% 和 15.3%。在此基础上制备了 ZnO 基和 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基的金属-半导体-金属(MSM)结构紫外探测器。ZnO 单晶探测器的响应波长为 375 nm, 在 1 V 电压下, 350 nm 处的光响应度高达 43 A/W, 光电流和暗电流之比达到 10^5 量级。在 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基紫外探测器中, 其截止响应波长随着合金中 Be 含量的增加逐渐蓝移, 其中 $\text{Be}_{0.153}\text{-Zn}_{0.847}\text{O}$ 合金探测器的截止响应波长为 366 nm, 紫外波段和可见波段的光电流之比达到 2~3 个数量级, 具有良好的信噪比。此外, 提出了氧气等离子体表面处理降低探测器暗电流的方法, 并使 ZnO 单晶探测器的暗电流降低了 4 个数量级。

关键词: ZnO 单晶; $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金; 紫外探测器; 表面处理; 分子束外延

中图分类号: O484.4 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20153611.1233

Growth of ZnO Single Crystal and BeZnO Alloy and Ultraviolet Detector

WANG Yu-chao¹, ZHANG Quan-lin², SU Long-xing²,
SHEN Zheng-chuan¹, WU Tian-zhun^{3*}, TANG Zi-kang^{2,4*}

(1. Xichang Satellite Launch Center, Xichang 615000, China;

2. Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering,
Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510000, China;

3. Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China;

4. Department of Physics, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China)

* Corresponding Authors, E-mail: phzktang@ust.hk; tz.wu@siat.ac.cn

Abstract: To develop ZnO-based deep ultraviolet (UV) detectors, high-quality ZnO and $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ films were grown on *c*-plane of sapphire substrates using plasma-assisted molecular beam epitaxy (PAMBE). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) tests showed that the mole fractions of Be in $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys followed by 1.8%, 4.9%, 8.0%, 15.3%, respectively. Prototypes of ZnO ultraviolet detectors with the metal-semiconductor-metal (MSM) structure were fabricated and tested, which showed a large on/off ratio and high responsivity, as well as the demonstration of blue-shift tuning of responsivity for $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ -based detectors with Be doping. The cut-off response wavelength of $\text{Be}_{0.153}\text{Zn}_{0.847}\text{O}$ detectors is 366 nm, moreover, the device has good signal-to-noise up to 2–3 orders of magnitude. These achievements should provide valuable insights and experiences for the ZnO-based materials and devices. Moreover, oxygen plasma surface treatment was studied to probe the influence on dark current. By appropriate surface treatment, the dark current of ZnO

收稿日期: 2015-07-07; 修订日期: 2015-08-11

基金项目: “973”国家基础科学研究计划(2011CB302000); 国家自然科学基金重点项目(51232009, 51202299)资助

detector can be reduced by 4 orders of magnitude.

Key words: ZnO single crystal; $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy; ultraviolet detector; surface treatment; MBE

1 引 言

ZnO 是一种直接带隙宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子结合能高达 60 meV, 因此可以通过激子和激子之间相互散射的方式实现高效率的发光器件和激光器件^[1-3]。ZnO 材料的禁带宽度可以通过掺杂的方式进一步展宽, 通常通过 Mg 元素的掺杂来调节, 因为 MgO 材料的禁带宽度可以达到 7.8 eV。当在 ZnO 材料中掺杂一定比例的 MgO 材料时, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料的禁带宽度就可以在较大范围内调节^[4-6]。早在 1998 年, A. Ohtomo 等^[5]就使用脉冲激光沉积的方法生长出一系列的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料。他们发现当合金材料中 Mg 元素摩尔分数达到 33% 时, 合金仍然能够保持六方相晶体结构。但是, 由于 ZnO 晶体为六方相结构, MgO 晶体为立方相结构, 当合金中 Mg 元素含量进一步增加时, 合金材料就发生了相分离。为了解决 MgO 晶体结构和 ZnO 晶体结构不同的问题, 最近国际学术界提出以 BeO 晶体代替 MgO 晶体^[7-13]。由于 BeO 晶体和 ZnO 晶体的相结构一致, BeO 材料的能带宽度更是高达 10.6 eV, 因此理论上只需要往 ZnO 材料中掺入少量的 Be 元素, $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料的禁带宽度就可以得到很大的调宽。2006 年, Y. R. Ryu 等^[12]首先使用混合束沉积技术生长了不同 Be 组分的 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料, 发现 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料的禁带宽度能够在 3.3 ~ 10.6 eV 之间连续调节, 但是由于 BeO 和 ZnO 之间巨大的晶格失配, $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料的晶体质量需要很大程度的改善。因此, 需要探索 ZnO 基多元合金的能带工程, 例如使用 $\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{O}$ 四元合金等。

因为宽禁带半导体材料具有带隙大、介电常数小、电子漂移饱和速度高和导热性好等特点, 因此利用其制作的探测器能够在一些恶劣的环境中工作, 体现出高性能、高可靠性、耐高温、抗辐射等优势。另外相比于目前应用广泛的光电倍增管和硅基紫外光电管, 薄膜半导体紫外探测器不需要加高偏压, 体现了其安全性; 体积小、重量轻、不易

损坏, 体现了其实用性; 不需要加滤光片, 体现了其简洁性。可见, 宽禁带半导体材料紫外探测器具有很高的应用价值^[14-18]。早在 2001 年, 美国罗格斯大学的 S. Liang 等就报道了用圆环形电极制作的 ZnO 光电导紫外探测器^[19]。在 5 V 的反向偏压下, Ag-ZnO-Ag 器件的暗电流为 1 nA, 光电响应度为 1.5 A/W, 响应上升时间为 12 ns, 下降时间为 50 ns。除了 ZnO 探测器, 在 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料探测器方面同样也有很多报道。2009 年, 中科院长春光机所的 L. K. Wang 等^[20]制作了立方相 $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{O}$ 的 MSM 结构探测器, 截止波长为 265 nm, 在 10 V 偏压下, 250 nm 处最强的光响应度为 396 mA/W。2011 年, 北京物理研究所的杜小龙^[21]小组报道的六方相 $\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{O}$ 探测器在 130 V 偏压下光响应度为 22 mA/W, 截止波长在 270 nm 处, 器件的响应时间小于 500 ns。然而到目前为止, 尚未有相关于 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料探测器的报道。

本文采用分子束外延设备生长出了高结晶质量的 ZnO 单晶材料和 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料。在此基础上, 采用金属-半导体-金属 (MSM) 结构制备出良好性能的紫外光探测器, 包括 ZnO 单晶和 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金探测器, 同时也探索了氧气等离子体表面处理降低探测器暗电流的方法。

2 材料生长和表征

本文采用分子束外延的方法生长 ZnO 单晶材料和 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料。外延设备为美国加州 SVTA 公司所研制 (型号 35-V-3 OXIDE MBE SYSTEM INTEGRATED RHK 750VT)。生长所用的金属源为高纯的固体 Zn (99.9999%) 源和 Be (99.99%) 源, 气体源则分别采用 99.9999% 的高纯氧气和氮气, 然后通过等离子体射频装置, 转变为高活性的氧原子与氮原子。

2.1 ZnO 单晶材料

考虑到 ZnO 材料直接生长在蓝宝石衬底上会有 18.4% 的晶格失配^[1,11,18], 为此我们设计了特殊的复合缓冲层 (图 1(a))。第一层缓冲层采用金属 Mg 是因为 Mg 具有良好的延展性, 作为缓

冲层能对衬底和 ZnO 之间由晶格失配而引起的应力进行释放。另外 Mg 的熔点较低, 当衬底加热时原子容易迁移, 有助于填补衬底缺陷, 提高衬底平整度, 减少位错。

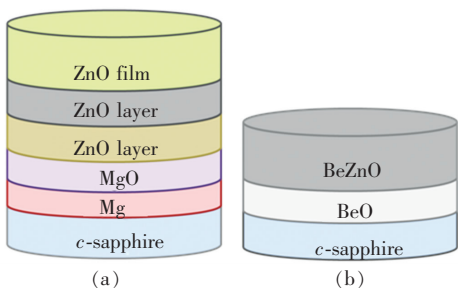


图 1 材料生长缓冲层设计

Fig. 1 Buffer layer design of material growth

测试结果表明, 该缓冲层可使 ZnO 单晶获得优异的结晶质量, 其(002)面 ω - 2θ 扫描图谱的半高宽(FWHM)为 $0.019\ 927^\circ$ ($71.73''$), 摇摆曲线(Rocking curve)的半高宽为 $0.019\ 28^\circ$ ($69.41''$), 如图 2 所示。并且 ZnO 单晶表面可达到原子级平整, 如图 3 的原子力显微测试结果所示。

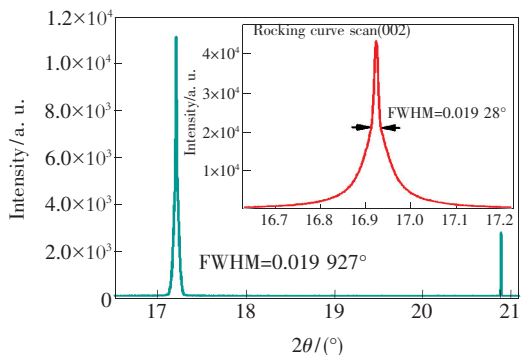


图 2 ZnO 单晶的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of ZnO single crystal

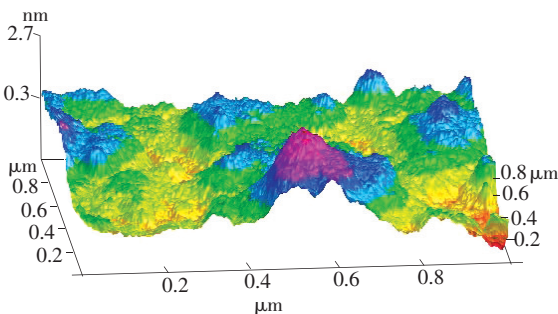


图 3 ZnO 薄膜材料的原子力显微镜图像

Fig. 3 Atomic force microscope image of ZnO film

2.2 Be_xZn_{1-x}O 合金材料

对于 Be_xZn_{1-x}O 合金, 我们使用 BeO 缓冲层来生长合金材料(图 1(b))。BeO 缓冲层的主要

生长参数为: 衬底温度 $T_{\text{sub}} = 500\ ^\circ\text{C}$, Be 源温度 $T_{\text{Be}} = 850\ ^\circ\text{C}$, 氧源流量为 $1.4\ \text{cm}^3/\text{min}$, 射频功率为 $380\ \text{W}$, 生长时间 $t = 10\ \text{min}$, 生长完 BeO 缓冲层后在 $750\ ^\circ\text{C}$ 下退火处理; Be_xZn_{1-x}O 合金材料的主要生长参数为: 衬底温度 $T_{\text{sub}} = 500\ ^\circ\text{C}$, Zn 源温度 $T_{\text{Zn}} = 340\ ^\circ\text{C}$, Be 源温度 $T_{\text{Be}} = 850 \sim 880\ ^\circ\text{C}$, 氧源流量为 $2.4\ \text{cm}^3/\text{min}$, 射频功率为 $400\ \text{W}$, 生长时间均为 $2\ \text{h}$ 。Be_xZn_{1-x}O 合金材料的 X 射线衍射图如图 4 所示, 其中合金材料中 Be 元素含量由 X 射线光电子能谱(XPS)测试结果确定。

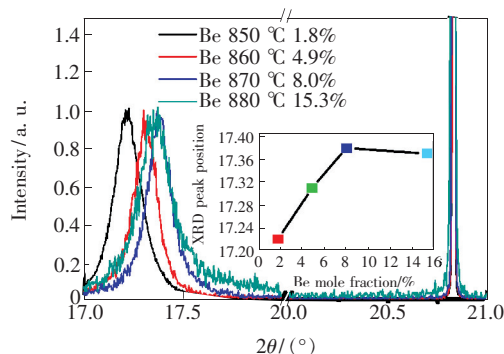


图 4 Be_xZn_{1-x}O 合金的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD results of Be_xZn_{1-x}O ternary alloy

图 4 为所生长的 Be_xZn_{1-x}O 合金的 XRD ω - θ 扫描图。从图中可以看出, 当 Be 源生长温度从 $850\ ^\circ\text{C}$ 上升到 $870\ ^\circ\text{C}$ 时, Be_xZn_{1-x}O 合金的(002)衍射峰的位置从 17.22° 线性地移动到 17.38° , 说明 Be 元素的掺入使得 Be_xZn_{1-x}O 三元合金 c 轴的晶格常数相对于 ZnO 单晶变小了。这是因为 BeO 的晶格常数较小, 所以 Be 原子替代 Zn 原子后, 合金的晶格常数变小^[7-8,11]。但是当 Be 元素的掺入量继续增大时, 晶格常数反而变大, 这是因为有相当多的 Be 原子并没有替代 Zn 原子位置而是处于间隙、晶界等位置。

图 5 为 Be_xZn_{1-x}O 合金材料的低温(80 K)光致发光谱。可以看出, 随着 Be 元素的掺杂, 合金材料的禁带宽度变大, 光致发光光谱中紫外发光的主峰位置逐渐往深紫外波段移动。发光光谱显示, 当 Be_xZn_{1-x}O 合金中 Be 摩尔分数达到 8% 时, 合金材料的紫外发光光谱(80 K)主峰位置蓝移至 $368\ \text{nm}$; Be 摩尔分数达到 12% 时, 合金材料的紫外发光光谱(80 K)主峰位置继续蓝移至 $361\ \text{nm}$ 。理论上, BeO 晶体的禁带宽度达到 $10.6\ \text{eV}$, 只需要在 ZnO 材料中掺入少量的 Be 元素,

$\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料的禁带宽度就可以在很大的范围内得到展宽。但是实验上发现,合金材料中 Be 元素的掺入并没有像理论上预测的那样使得 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的禁带宽度得到很大程度的调节。出现这种现象的原因可能是 Be 元素的离子半径(0.027 nm)和 Zn 元素的离子半径(0.06 nm)相差比较大,当 Be 元素掺入 ZnO 材料时,较大部分 Be 原子并未有效替代 Zn 原子的位置而是处于间隙或者材料中晶界等位置,没有起到能带调节的作用。因此, $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料的晶体质量还有待进一步完善。

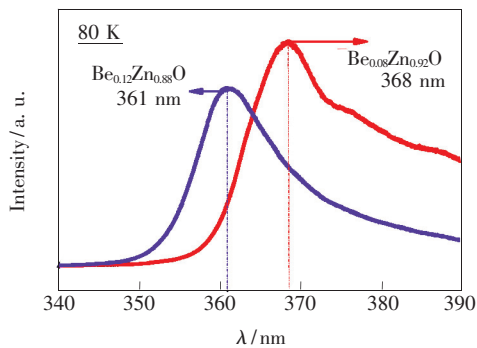


图 5 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金的低温光致发光光谱

Fig. 5 Low temperature photoluminescence (PL) spectra of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy

3 紫外探测器的制备和测试

3.1 ZnO 单晶材料紫外探测器

基于高结晶质量的 ZnO 单晶材料,我们通过微加工的方法制作出叉指状 MSM 结构光电导型紫外光探测器,结构如图 6 所示。主要的工艺步骤包括:

(1) 样品清洗

样品先后在丙酮和异丙醇中各超声清洗 5 min,然后取出来迅速用去离子水反复冲洗 3 遍,用氮气枪吹干样品,放进鼓风烘箱在 100 °C 的环境下烘 10 min。此步骤是为了去除样品表面的有机物。

(2) 光刻

步骤有旋涂、前烘、曝光、显影和后烘。我们选用的光刻胶为 AZ4620 正胶,该光刻胶在 4 000 r/min 转速下的厚度为 3 ~ 5 μm 。样品经过光刻胶旋涂后,先放在烘胶台上进行前烘,烘烤温度为 120 °C,时间为 8 min。曝光采用 ABM/6/350/NUV/DCCD/M 型紫外曝光机,曝光时间

为 40 s。使用的显影液为与 AZ 光刻胶配套的 AZ MIF300 显影液,显影时间为 5 min,显影后图案的清晰完好说明光刻的质量较好。显影完成后的样品用去离子水冲洗干净表面的显影液,用氮气枪吹干后放到 100 °C 的鼓风烘箱里烘 10 min,此过程称为光刻胶的后烘,也称坚膜,目的是进一步去除光刻胶的水分,从而固定其图形让其更坚硬,防止后面电极蒸镀时因高温引起光刻胶图形的变形。

(3) 电极蒸镀

电子束蒸镀使用台湾富临公司的 DZS-500 型 EB 电子束蒸镀机,蒸镀的金属源钛 (Ti) 和金 (Au) 的纯度 $\geq 99.99\%$ 。蒸镀使用程序自动控制,其中 Ti 蒸镀的厚度为 70 nm, Au 厚度为 30 nm。

(4) 金属剥离

金属蒸镀后的样品放到丙酮里浸泡几分钟,此过程可以看到覆盖在光刻胶上的金属在光刻胶被丙酮溶解后掉落,叉指电极形状呈现出来。剥离完成后,样品依次用异丙醇、去离子水进行清洗,氮气枪吹干后放入鼓风烘箱在 100 °C 下烘 5 min。至此,具有叉指结构电极的 ZnO 基紫外光探测器制作完成。

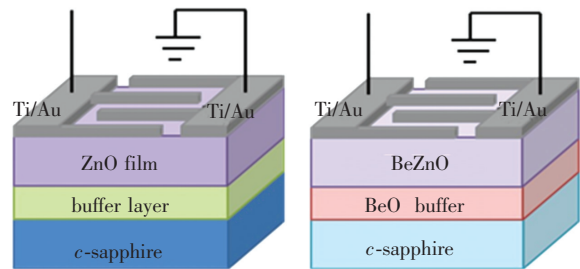


图 6 ZnO 基紫外探测器器件结构示意图

Fig. 6 Schematic of MSM-type ZnO-based UV detectors

ZnO 基材料紫外光探测器的 I - V 特性和光响应应用自行搭建的光谱响应系统进行测试,仪器运行由基于 Labview 编程的程序控制。在 1 V 的偏压下,ZnO 单晶探测器的暗电流小于 10^{-7} A;在经单色仪分光后的 365 nm 单色光照射下,其光电流超过 10^{-3} A,说明探测器在 1 V 偏压下的明暗比接近 10^5 ,具有非常高的开关比。探测器在 370 ~ 375 nm 处有很好的截止,其中在 350 nm 处的光响应度达到了 43 A/W^[22]。另外,ZnO 单晶探测器具有很好的重复性,将器件保存在干燥的 N_2 环

境中,经过长时间放置后,其响应度和响应波长都几乎没有变化,具有良好的稳定性。

3.2 Be_xZn_{1-x}O 合金材料紫外探测器

基于 Be_xZn_{1-x}O 合金材料,我们通过光刻、电子束蒸镀和金属剥离等工艺制作了叉指状 MSM 结构光电型紫外光探测器(具体过程同 ZnO 单晶探测器),电极金属为 Ti/Au,电极厚度为 60 nm/40 nm。在 1 V 偏压下,Be_xZn_{1-x}O 合金探测器的暗电流均在 10⁻⁹ ~ 10⁻⁸ A 范围。图 7 为 1 V 偏压下的 Be_xZn_{1-x}O ($x=0.153\ 0, 0.080\ 6, 0.048\ 7, 0.018\ 6$) 合金探测器的光响应曲线,截止响应波长随着 Be 元素含量的增加而逐渐蓝移,其中 Be_{0.153}-Zn_{0.847}O 合金探测器的截止响应波长为 366 nm。合金光响应波长和透射光谱基本一致(图 7 插图),体现了 Be_xZn_{1-x}O 三元合金具备实现深紫外探测器的可行性。但是由于晶格失配和 Be 间隙等因素的原因,尽管掺入了相当量的 Be 元素,Be_xZn_{1-x}O 合金的带隙并没有很大的调节。另外,掺入晶格的 Be 组分并不是特别均匀,因此 Be_xZn_{1-x}O 合金的响应谱线很平缓,看起来在接近 ZnO 的波长时仍有响应。另外,对于更高 Be 元素含量(大于 15.3%)的 Be_xZn_{1-x}O 探测器,由于出现大量的 Be 间隙、晶界和缺陷,使得材料吸收光子产生的光生载流子在到达电极之前就在缺陷里复合和散射了,所以这些高 Be 组分的 Be_xZn_{1-x}O 探测器在 1 V 偏压下目前基本探测不到明显的光谱响应信号,材料性能需要做进一步的优化处理。目前我们已经提出一种新方法,加入 Mg 元素调节 Be_xZn_{1-x}O 合金的晶体质量。我们所制备的六方相结构 Be_{0.17}Mg_{0.54}Zn_{0.29}O 合金禁带宽度可达到 5.15 eV,其探测器截止响应波长小于 280 nm^[23]。

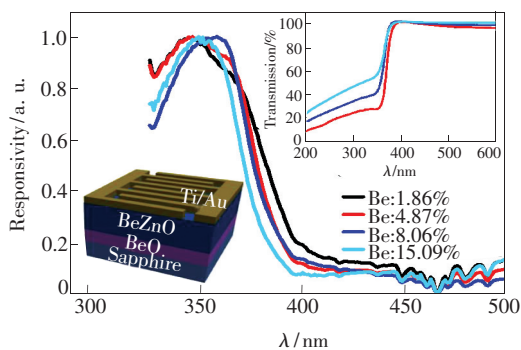


图 7 Be_xZn_{1-x}O 合金的透射光谱和紫外探测器光响应图
Fig. 7 Transmittance spectra and responsivity of Be_xZn_{1-x}O alloys UV detector

4 表面处理对探测器性能的影响

探测器的暗电流是反映探测器性能的一个重要指标,通常很大程度上由材料的结晶质量决定,但是工艺中电极与半导体材料所形成的接触和受光面的表面特性也同样影响着暗电流的大小。材料表面处理是调节材料表面性质的一种重要方法^[24-27],我们使用氧气等离子体处理对探测器的受光面进行处理,研究了表面处理对探测器暗电流的影响。材料表面处理使用感应耦合等离子刻蚀机(型号 ICP5000),其处理参数设置为:O₂ 气体流量为 30 cm³/min, O₂ 气体压强为 5 Pa,上电极功率为 100 W,下电极功率为 50 W。O₂ 等离子体表面处理后的 ZnO 单晶探测器暗电流变化如图 8 所示。

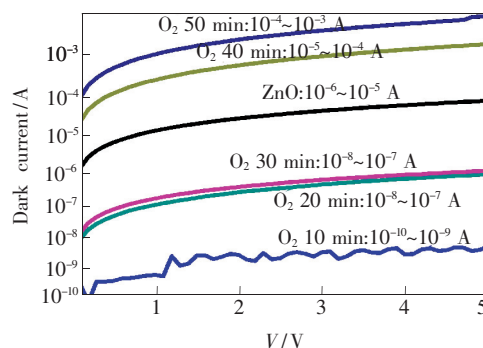


图 8 O₂ 等离子体处理后的 ZnO 紫外探测器的暗电流
Fig. 8 Dark current of ZnO UV detector after O₂ plasma treatment

从图 8 中可以看出, O₂ 等离子体处理 10, 20, 30 min 的样品的暗电流比没有处理的 ZnO 要低, 而处理时间为 40 min 和 50 min 的样品的暗电流比没有处理的 ZnO 要高。这说明 O₂ 等离子体表面处理对器件受光面的作用随时间是一个从修复到损坏的过程。适量的活化 O₂ 表面处理可以填补氧空位, 显著降低探测器的暗电流, 但长时间轰击将刻蚀晶体结构, 引入应力, 造成人为缺陷。合适的表面处理可以显著降低探测器的暗电流, 但是研究发现, 当探测器暗电流降低的同时其光电流也会下降, 因此需要进一步的改进完善, 使探测器暗电流降低的同时光电流能够升高或者基本保持不变。

5 结 论

使用分子束外延设备生长出高结晶度的 ZnO

单晶材料和 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料。基于单晶材料和合金材料,采用 MSM 结构制备出高响应度的紫外探测器。在 1 V 电压下,ZnO 单晶材料探测器在 350 nm 位置的光响应度高达 43 A/W,光电流和暗电流比达到 10^5 量级^[22]。 $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金紫外探测器的响应波长随着合金中 Be 元素含量的

增加逐渐蓝移,表明其具备实现深紫外探测的可行性;探测器紫外波段和可见波段的光电流比达到 2~3 个数量级,表明器件具有良好的信噪比。此外,我们提出了氧气等离子体表面处理降低探测器暗电流的方法,通过合适的表面处理可以使 ZnO 单晶探测器的暗电流降低 4 个数量级。

参 考 文 献:

- [1] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, *et al.* Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(25):3270-3272.
- [2] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(17):2230-2232.
- [3] Fan X M, Lian J S, Guo Z X, *et al.* Microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by PLD on Si(111) substrates [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 239(2):176-181.
- [4] Tanaka H, Fujita S, Fujita S. Fabrication of wide-band-gap $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ quasi-ternary alloys by molecular-beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(19):192911-1-3.
- [5] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, *et al.* $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a II-VI wide-gap semiconductor alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(19):2466-2468.
- [6] Gao L L, Xu Y, Zhang M, *et al.* Effects of Mg content on the optical properties of MgZnO films [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2014, 29(3):351-354 (in Chinese).
- [7] Wang Y C, Wu T Z, Chen M M, *et al.* Comparative study of polar and non-polar BeZnO films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(11):1483-1488 (in Chinese).
- [8] Su L X, Zhu Y, Zhang Q L, *et al.* Structure and optical properties of ternary alloy BeZnO and quaternary alloy BeMgZnO films growth by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 274(6):341-344.
- [9] Su L X, Zhu Y, Chen M M, *et al.* Temperature-dependent structural relaxation of BeZnO alloys [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103(7):072104-1-3.
- [10] Yu J H, Kim J H, Yang H J, *et al.* Wide band-gap investigation of modulated BeZnO layers *via* photocurrent measurement [J]. *J. Mater. Sci.*, 2012, 47(14):5529-5534.
- [11] Wang Y C, Wu T Z, Su L X, *et al.* Luminescence characteristics of high-quality ZnO and BeZnO films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(8):1035-1039 (in Chinese).
- [12] Ryu Y R, Lee T S, Lubguban J A, *et al.* Wide-band gap oxide alloy: BeZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(5):052103-1-4.
- [13] Ryu Y R, Lee T S, Lubguban J A, *et al.* Next generation of oxide photonic devices: ZnO-based ultraviolet light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(24):241108-1-3.
- [14] Liu C Y, Zhang B P, Lu Z W, *et al.* Fabrication and characterization of ZnO film based UV photodetector [J]. *J. Mater. Sci: Mater. Elect.*, 2008, 20(3):197-201.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Liu K W, Sakurai M, Aono M. ZnO-based ultraviolet photodetectors [J]. *Sensors-Basel*, 2010, 10(9):8604-8634.
- [18] Shen D Z, Mei Z X, Liang H L, *et al.* ZnO-based material, heterojunction and photoelectronic device [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(1):1-60 (in Chinese).
- [19] Liang H S, Liu Y, Huo Z, *et al.* ZnO Schottky ultraviolet photodetectors [J]. *J. Cryst. Growth*, 2001, 225:110-113.
- [20] Wang L K, Ju Z G, Zhang J Y, *et al.* Single-crystalline cubic MgZnO films and their application in deep-ultraviolet optoe-

- electronic devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(13):131113-1-3.
- [21] Hou Y N, Mei Z X, Liang H L, *et al.* Comparative study of n-MgZnO/p-Si ultraviolet-B photodetector performance with different device structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(26):263501-1-3.
- [22] Chen M M, Zhang Q L, Su L X, *et al.* ZnO film with ultra-low background electron concentration grown by plasma-assisted MBE using Mg film as the buffer layer [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2012, 47(9):2673-2675.
- [23] Su L X, Zhu Y, Yong D Y, *et al.* Wide range bandgap modulation based on ZnO-based alloys and fabrication of solar blind UV detectors with high rejection ratio [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2014, 6(16):14152-14158.
- [24] Liu M, Kim H K. Ultraviolet detection with ultrathin ZnO epitaxial films treated with oxygen plasma [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(2):173-175.
- [25] Angadi B, Park H, Choi H, *et al.* Oxygen plasma treated epitaxial ZnO thin films for Schottky ultraviolet detection [J]. *J. Phys D: Appl. Phys.*, 2007, 40(5):1422-1426.
- [26] Zhai Y J, Li J H, Chen X Y, *et al.* Synthesis and characterization of Cd-doped ZnO nanoflowers and its photocatalytic activity [J]. *Chin. Opt. (中国光学)*, 2014, 7(1):124-130 (in Chinese).
- [27] Wang Y C, Wu T Z, Chen M M, *et al.* Well-controlled wet etching of ZnO films using hydrogen peroxide solution [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 292(1):34-38.



王玉超(1987 -),男,河南驻马店人,助理工程师,2014 年于中山大学获得硕士学位,主要从事 ZnO 基半导体材料制备以及微纳米光电子器件的研究。

E-mail: wangyuchao321@yeah.net



汤子康(1959 -),男,浙江金华人,博士,教授,1991 年于日本东北大学获得博士学位,主要从事纳米材料的制备及其光电特性的研究。

E-mail: phzktang@ust.hk



吴天准(1980 -),男,福建晋江人,博士,副研究员,2009 年于日本东京大学获得博士学位,主要从事多学科交叉的微机电系统(MEMS)、微流控芯片(MicroTAS)和人工微纳材料的研究。

E-mail: tz.wu@siat.ac.cn