

文章编号: 1000-7032(2025)03-0373-10

p型MgZnOS透明导电薄膜及其p-n结型自驱动紫外光电探测器研究

郭紫曼¹, 汪 洋¹, 刘 洋¹, 张 腾^{2*}, 陈 剑¹, 卢寅梅¹, 何云斌^{1*}

(1. 湖北大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430062;

2. 湖北民族大学 智能科学与工程学院, 湖北 恩施 445000)

摘要: 针对纯ZnO半导体的p型掺杂难题, 提出采用阴(S^{2-})阳(Mg^{2+})离子复合取代、协同调控ZnO合金电子能带结构基础上, 进行N受主掺杂的新思路, 并采用脉冲激光沉积法成功制备了N掺杂p型透明导电MgZnOS薄膜。通过X射线衍射、透射光谱、霍尔效应、X射线光电子能谱和二次离子质谱测试分析了薄膜的晶体结构、光电学性质及化学组分。实验结果表明, 制备的MgZnOS:N薄膜为六角纤锌矿结构, 呈现c轴择优取向生长。薄膜在紫外-可见-近红外波段的透射率超过80%, 且Mg掺杂可明显拓宽ZnO合金薄膜的光学带隙。所制备p型导电薄膜中的Mg和S含量分别为9%和25%, 空穴浓度为 $2.02 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 霍尔迁移率为 $0.25 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 电阻率为 $1.24 \Omega \cdot \text{cm}$ 。在成功制备p型MgZnOS:N薄膜的基础上, 设计并制备了新型p-MgZnOS:N/n-ZnO准同质p-n结型紫外光电探测器。器件呈现典型的二极管整流特性(开启电压约为1.21 V), 且在0 V偏压下表现出稳定的自驱动紫外光响应, 峰值响应度 2.26 mA/W (波长为350 nm)。经分析, 认为上述自驱动光响应来源于p-n结内建电场对光生载流子的有效分离和传输。本研究可为ZnO的p型掺杂研究提供有价值的参考, 对开发高性能全ZnO基光电子器件具有重要意义。

关键词: 脉冲激光沉积; p型掺杂; MgZnOS; p-n结

中图分类号: O469 文献标识码: A

DOI: 10. 37188/CJL. 20240292

CSTR: 32170. 14. CJL. 20240292

p-type MgZnOS Transparent Conductive Films and p-n Junction Type Self-driven Ultraviolet Photodetectors

GUO Ziman¹, WANG Yang¹, LIU Yang¹, ZHANG Teng^{2*}, CHEN Jian¹, LU Yinmei¹, HE Yunbin^{1*}

(1. School of Materials Science & Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China;

2. College of Intelligent Systems Science and Engineering, Hubei Minzu University, Enshi 445000, China)

* Corresponding Authors, E-mails: hbmyzt@hbmzu.edu.cn; ybhe@hubu.edu.cn

Abstract: In this study, to tackle the challenge of p-type doping of pure ZnO semiconductor, we proposed utilization of co-substitution strategies involving anionic (S^{2-}) and cationic (Mg^{2+}) ions, leveraging their synergistic effects to modify the electronic band structure of ZnO alloy to facilitate the activation of nitrogen acceptors. By applying pulsed laser deposition technique, we successfully fabricated N-doped p-type transparent conductive MgZnOS thin films. The crystal structures, optoelectronic properties, and chemical compositions of the films were systematically analyzed using X-ray diffraction, transmittance spectroscopy, Hall-effect measurements, X-ray photoelectron spectroscopy, and secondary ion mass spectrometry. The experimental results indicate that the prepared MgZnOS:N films possess a hexagonal wurtzite structure with preferential c-axis orientation. The deposited films exhibit a transmittance exceeding 80% in the ultraviolet-visible-near-infrared spectral region, and Mg doping significantly broadens the optical bandgap of the ZnO alloy films. The Mg and S contents in the

收稿日期: 2024-11-08; 修订日期: 2024-12-02

基金项目: 国家自然科学基金(62274057, 11975093, 52202132); 湖北省国际科技合作项目(2022EHB023); 湖北省自然科学基金(2022CFB758)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62274057, 11975093, 52202132); Hubei International Science and Technology Cooperation Project(2022EHB023); Natural Science Foundation of Hubei Province(2022CFB758)

prepared p-type conductive films are 9% and 25%, respectively, and the films have a hole concentration of $2.02 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, a Hall mobility of $0.25 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, and a resistivity of $1.24 \Omega \cdot \text{cm}$. Based on the successful fabrication of p-type MgZnOS: N film, we designed and constructed a novel p-MgZnOS: N/n-ZnO quasi-homogeneous p-n junction ultraviolet photodetector. The fabricated device exhibits typical diode rectification characteristics (with a turn-on voltage of approximately 1.21 V) and demonstrates stable ultraviolet photoresponse at 0 V bias, with a peak responsivity of 2.26 mA/W (at wavelength of 350 nm). The self-driven photoresponse is attributed to the effective separation and transport of photogenerated carriers by the built-in electric field of the p-n junction. This study offers valuable insights into the p-type doping of ZnO and holds substantial significance for the advancement of high-performance all-ZnO-based optoelectronic devices.

Key words: pulsed laser deposition; p-type doping; MgZnOS; p-n junction

1 引 言

第三代宽带隙半导体,如氮化镓(GaN)、碳化硅(SiC)、氧化镓(Ga_2O_3)和氧化锌(ZnO)等,因其在短波长光电子器件领域的应用前景而受到了极大的关注^[1-3]。在这些材料中,GaN在商业化蓝光发光器件方面领先于其他材料^[4]。通过形成超宽带隙(高达 6.0 eV)的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金,GaN 基材料在深紫外光电子器件应用上展现出巨大潜力。然而,对于高 Al 含量($x > 0.5$)的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金,受主掺杂剂 Mg 的激活能升高,实现理想的 p 型导电性仍面临巨大挑战^[5-6],这阻碍了其实际器件应用。ZnO 具有与 GaN 相同的六角纤锌矿结构和相似的直接宽带隙(室温~3.37 eV),且具有激子结合能大(~60 meV)和量子效率高、外延生长温度低、制备工艺简单等优点^[7-9],理论上是制备短波长光电子器件的更理想材料。据文献报道^[7,10-11], $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 三元合金中 Mg 掺杂元素的固溶度可达到 0.55 而不发生相偏析,且合金的光学带隙可被调节到日盲紫外波段。与 GaN 类似,ZnO 的 p 型掺杂是该研究领域的核心科学问题^[12-13],也是其获得大规模应用的关键^[14-16]。

大量研究报道表明^[17-24],等价阳离子或阴离子单独取代 ZnO 三元合金虽能有效调节 ZnO 的带隙宽度,但存在晶格畸变和取代元素固溶度有限的问题。此外,当单一元素取代 ZnO 三元合金的带隙调节到设计值时其晶格常数可能变得与衬底匹配不佳,即出现合金带隙调控与晶格结构变化相互牵制的问题。对于 ZnO 的 p 型掺杂,虽已广泛研究,但稳定的 p 型导电 ZnO 材料至今未获得实质性突破,成为阻碍其实际应用的瓶颈。p 型掺杂 ZnO 的主要困难在于^[25-26]:(1)受主杂质在 ZnO 中固溶度很低;(2)ZnO 中的受主能级深,不利于空穴载流子激活;(3)ZnO 中存在大量本征施主缺陷(氧空位 V_O 、锌填隙 Zn_i 等)和施主杂质(氢杂质 H_i)的高度自补偿效应。

在 V 族元素中,由于 N 与 O 的原子大小和电子结构相似,被认为是 ZnO 最合适的 p 型掺杂剂^[27-29]。理论研究表明,N 在 ZnO 中形成深受主能级的主要原因在于电子填满的 Zn 3d 轨道与 N 2p 之间的排斥力上推了受主能级^[30]。由于 Mg 具有与 Zn 原子相同的价电子而空的 3d 轨道,掺入 Mg 可削弱 Zn 的 d 轨道与 N 的 p 轨道之间的耦合作用,故 Mg 引入到 ZnO 中后将利于 N 掺杂形成浅受主能级,也即是说,阳离子取代的 MgZnO 三元合金相比纯 ZnO 更易于实现 p 型掺杂。另一方面,Persson 等^[31]通过理论计算发现,阴离子取代的 ZnOS 合金具有类似 ZnO 的导带,而局域价带却类似于 ZnS,相对于 ZnO 价带顶提高了近 1 eV,从而可大大降低受主形成能和能级,也更容易实现 p 型掺杂。基于以上考虑,利用 Mg^{2+} 和 S^{2-} 复合取代协同作用有望降低 N 受主在 ZnO 中的电离能,进而使 ZnO 合金易于实现 p 型导电。

本文采用脉冲激光沉积法和自制的四元合金 MgZnOS 陶瓷靶材,以 NO 为氮源成功制备了 p 型导电的 N 掺杂 MgZnOS(MgZnOS: N)薄膜,进一步设计和构筑了基于 p-MgZnOS: N/n-ZnO 准同质 p-n 结的自驱动型深紫外光电探测器,并详细研究了所制备薄膜及器件的光电性能。

2 实 验

2.1 样品制备

采用固相烧结法,以高纯 MgO、ZnS、ZnO 粉末为原料自制掺杂不同 Mg 原子含量(2%、4%、8%、10%、30%)的四元合金 MgZnOS 陶瓷靶材,靶材烧结温度为 1 200 °C。基于上述制备的不同 Mg 含量的陶瓷靶材,以 NO 作为氮源、c 面蓝宝石作为衬底,利用脉冲激光沉积法(PLD)在相同生长条件下制备了系列 MgZnOS: N 薄膜。沉积薄膜前,将 c 面蓝

宝石衬底依次用丙酮、无水乙醇和去离子水进行超声清洗并用氮气吹干后传送进PLD真空腔体,抽真空至腔体背底真空度达 10^{-4} Pa后开始沉积薄膜。薄膜的沉积条件:靶基距为55 mm,沉积时间为60 min,衬底温度为500 °C,NO压强为7 Pa,激光输出能量为300 mJ/pulse,激光频率为5 Hz。薄膜沉积结束后,维持NO压强及衬底温度不变,进行原位退火处理10 min,以制备出p型MgZnOS:N薄膜。

为制备准同质p-n结型自驱动光电探测器,首先采用自制的纯ZnO陶瓷靶材在c面蓝宝石衬底表面制备n型层。薄膜制备条件:衬底温度为550 °C,氧压为2 Pa,激光能量为280 mJ/pulse,激光频率为5 Hz,预溅射3 min,薄膜生长时间60 min。随后,以 $\text{Mg}_{0.04}\text{Zn}_{0.96}\text{O}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ 陶瓷片为靶材,在n型ZnO薄膜表面制备p型层,p型层的生长条件与上述MgZnOS:N薄膜生长条件相同。最后,采用热蒸镀仪分别在ZnO层和MgZnOS:N层表面蒸镀金属Al和Au方形电极,电极尺寸 $200\text{ }\mu\text{m}\times 200\text{ }\mu\text{m}$,制备出Au/p-MgZnOS:N/n-ZnO/Al结构的紫外光电探测器。

2.2 样品表征与测试

采用四圆单晶X射线衍射仪(XRD,D8 Discover,德国Bruker公司)分析薄膜的结构特性,利用紫外-可见光分光光度计(UV3600PLUS,日本岛津公司)测试薄膜的透射光谱,利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,Sigma 500,德国蔡司公司)测试样品的断面形貌特征,通过霍尔效应仪测试薄膜样品的导电类型、载流子浓度和载流子迁移率,并利用X射线光电子能谱仪(XPS,Escalab250Xi,Thermo Scientific)和二次离子质谱仪(TOF-SIMS,ION TOF SIMS5 GmbH)测试分析制备MgZnOS:N薄膜中的元素分布和组分信息。采用紫外增强型氙灯作为光源,通过分光光谱仪获得不同波长的单色光,结合Keithley 2635B型数字源表测试制备器件的光响应特性,测试前利用标准Si光电探测器对光源光功率进行校准。

3 结果与讨论

3.1 薄膜晶体结构

图1给出了不同Mg含量靶材制备的MgZnOS:N

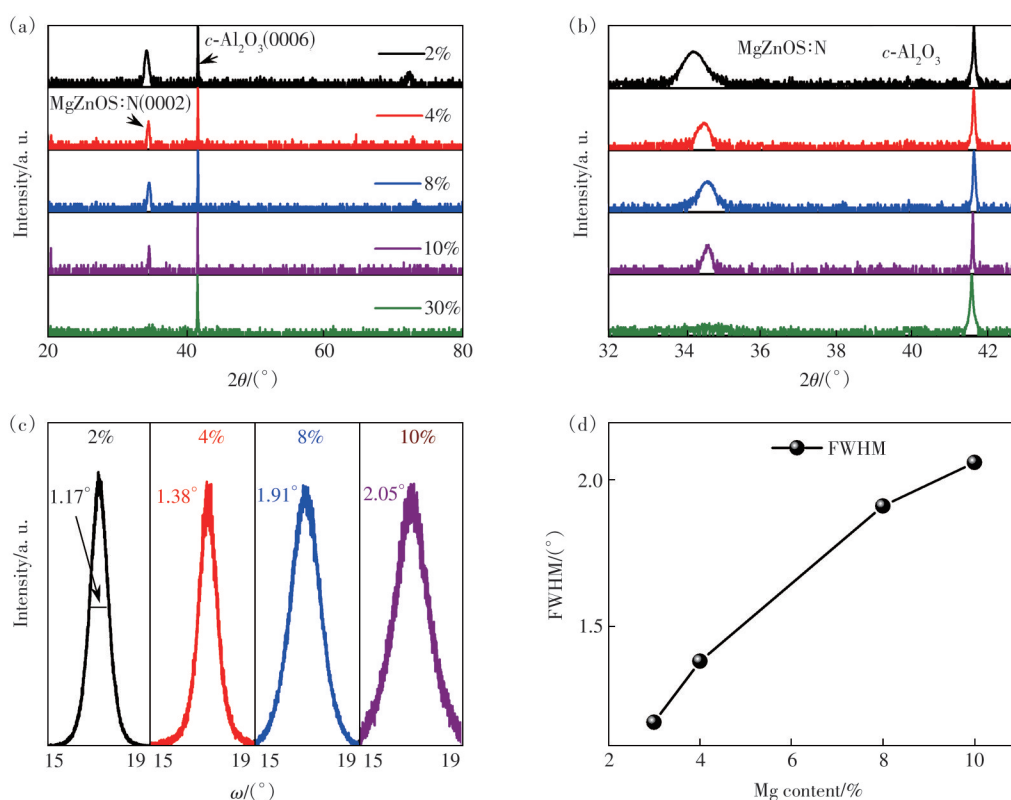


图1 不同Mg原子含量靶材制备MgZnOS:N薄膜的XRD全谱图(a)和窄谱图(b);薄膜(0002)晶面的XRD摇摆曲线(c)及其FWHM随靶材中Mg含量的变化关系曲线(d)

Fig.1 Survey-scan (a) and narrow-scan (b) X-ray diffraction (XRD) patterns of the MgZnOS:N films prepared using targets with varying Mg content. The XRD rocking curves of the (0002) plane (c) and corresponding FWHM of the films deposited via targets with varying Mg content (d)

薄膜的 XRD 测试结果。由图 1(a)、(b) 可见, 靶材中 Mg 含量小于 10% 时制备的薄膜样品 XRD 图谱中均出现两个明显的衍射峰: 位于约 41.7° 的衍射峰对应于 *c* 面蓝宝石衬底的 (0006) 衍射峰, 位于约 34.7° 的衍射峰对应于 MgZnOS:N 薄膜的 (0002) 晶面衍射峰。这表明, 制备的 MgZnOS:N 薄膜为单相六角纤锌矿结构, 且沿 *c* 轴择优取向生长。随着靶材中 Mg 含量从 2% 增加至 10%, 薄膜的衍射峰强度出现明显的衰减, 该结果暗示薄膜结晶质量随着 Mg 含量的增加而逐渐下降。此外, 图 1(c)、(d) 展示了薄膜 (0002) 晶面的 XRD 摇摆曲线半峰宽 (FWHM) 随着 Mg 含量的增加而逐渐增大, 进一步表明薄膜结晶质量降低。上述结晶质量下降主要归因于 Mg^{2+} (离子半径: 0.057 nm) 取代 Zn^{2+} (离子半径: 0.060 nm) 引起薄膜晶格畸变^[32-34]。随着 Mg 含量增加, 即更多 Mg^{2+} 离子进入 ZnO 晶格, 合金薄膜中晶格畸变增加, 导致薄膜的结晶质量降低。Mg 含量为 30% 靶材所制备薄膜的 XRD 图谱中未出现薄膜样品的特征峰, 表明靶材中 Mg 含量过高时制备的 MgZnOS:N 薄膜为非晶态。

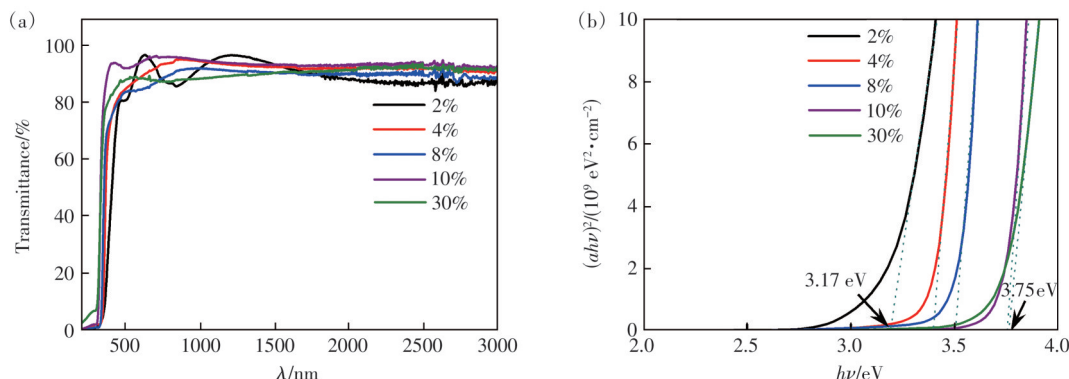


图 2 (a) 不同 Mg 含量靶材制备 MgZnOS:N 薄膜的透射光谱; (b) MgZnOS:N 薄膜样品的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线

Fig.2 (a) Transmission spectra of MgZnOS:N films prepared using targets with varying Mg content. (b) The $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ plots for the MgZnOS:N films

3.3 薄膜的电学性质及化学组分分析

进一步对制备的 MgZnOS:N 系列薄膜样品进行霍尔效应测试, 以确定薄膜的电学特性。结果表明, 当靶材中 Mg 掺杂含量为 4% 时, 制备的 MgZnOS:N 薄膜表现为 p 型导电, Mg 掺杂含量为 2% 和 8% 靶材制备的薄膜样品为 n 型导电, 其他更高 Mg 含量靶材制备薄膜的导电性较差, 因而无法获得稳定可靠的霍尔测试结果。Mg 掺杂含量为 4% 靶材制备的 p 型导电薄膜样品的电阻率为 $1.24 \Omega \cdot \text{cm}$, 霍尔迁移率为 $0.25 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 空穴载

3.2 薄膜紫外-可见透射光谱分析

为了研究 MgZnOS:N 薄膜对不同光波段的光吸收特性, 进一步利用分光光度计对所有薄膜样品进行了透射光谱测试, 结果如图 2 所示。从图 2(a) 中可观察到, 所制备的薄膜样品在红外至可见光波段的透过率均维持在 80% 以上, 吸收边波长位于约 250 nm 处。众所周知, 对于直接带隙半导体材料, 其光学带隙 (E_g) 满足 Tauc 公式^[34]:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g), \quad (1)$$

其中 α 为吸收系数, C 为常数, $h\nu$ 为入射光子能量。图 2(b) 所示为所有制备薄膜样品的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 特性曲线, 通过对其线性部分进行外推至 $\alpha=0$ 处, 以确定薄膜的带隙宽度 (外推直线与横轴交点坐标 $h\nu$)。结果表明, 随着靶材中 Mg 含量的增加, 制备薄膜的光学带隙显著增大, 这主要归因于 MgO 的光学带隙 (7.8 eV) 远大于纯 ZnO 的光学带隙 ($\sim 3.37 \text{ eV}$)^[7]。随着靶材中 Mg 含量的增加, 薄膜生长过程中更多 Mg 进入 ZnO 晶格, 致使薄膜的光学带隙增大。Mg 掺杂可以有效地拓宽 ZnO 合金的光学带隙, 这将有利于开发深紫外波段的光电器件。

流子浓度为 $2.02 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。将本工作与文献中有关 N 掺杂 ZnO 多元合金薄膜的报道结果进行比较, 如表 1 所示。明显地, 本工作所制备 p 型 MgZnOS:N 薄膜的电阻率更低、空穴载流子浓度提升 1~2 个数量级, 暗示 N 受主在 MgZnOS 四元合金中比在 MgZnO 三元合金中的固溶度和电离激活率均更高, 进一步表明等价阴 (S^{2-}) 阳 (Mg^{2+}) 离子复合取代有利于提高 N 受主对 ZnO 的 p 型掺杂效率。经分析, 认为上述 MgZnOS:N 薄膜的高空穴载流子浓度和低电阻率主要来源于等价阴 (S^{2-}) 阳

表 1 本工作与文献中报道的 N 掺杂 ZnO 多元合金薄膜的电学性能比较

Tab. 1 Comparison of electrical properties of N-doped ZnO multi-component alloy films from this work and those reported in the literature

样品	导电类型	电阻率/(Ω·cm)	载流子浓度/cm ⁻³	霍尔迁移率/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	参考文献
MgZnO:(B,N)	p	31.7	2.63×10 ¹⁷	0.75	[35]
MgZnO:N	p	1.60	6.10×10 ¹⁷	6.42	[36]
MgZnO:N	p	5.77	8.95×10 ¹⁷	1.21	[37]
BeZnO:N	p	—	5.32×10 ¹⁶	0.326	[38]
BeZnO:N	p	762	4.10×10 ¹⁶	0.20	[39]
ZnOS:N	p	5.0×10 ³	—	—	[40]
Mg _{0.02} Zn _{0.98} OS:N	n	0.48	3.97×10 ¹⁹	0.32	本工作
Mg _{0.04} Zn _{0.96} OS:N	p	1.24	2.02×10 ¹⁹	0.25	本工作
Mg _{0.08} Zn _{0.92} OS:N	n	6.04	3.88×10 ¹⁶	26.4	本工作

(Mg²⁺)离子复合取代对 ZnO 电子能带结构的协同调控作用,即 S 取代 O 提高 ZnO 局域价带顶(近 1 eV)和 Mg 取代 Zn 形成局域空 3d 轨道,两者相结合,更加有效地降低了(N)受主能级的电离能,使得 N 受主更容易被激活,从而增强了 MgZnOS 四元合金的 p 型导电性能。

针对上述 Mg_{0.04}Zn_{0.96}O_{0.8}S_{0.2} 靶材所制备的 p 型 MgZnOS:N 薄膜,通过 X 射线电子能谱分析了薄膜的化学组分。图 3(a)为上述 p 型 MgZnOS:N 薄膜的 XPS 全谱图,显示薄膜中存在 Mg、Zn、O、S 四种元素,而不含其他杂质元素。图 3(b)~(e)所示分别为薄膜样品 Mg 1s、Zn 2p_{3/2}、O 1s 和 S 2p 的

精细扫描谱图。其中,Mg 1s 峰位于~1 304 eV,暗示镁元素以 Mg²⁺价态存在于合金薄膜中^[41]。Zn 2p_{3/2}特征峰位于~1 021.3 eV,介于 Zn—O 结合能 1 020.4 eV 与 Zn—S 结合能 1 022.4 eV 之间,表明 Zn 原子与 O 和 S 均形成了化学键,暗示 S 元素固溶进入 ZnO 晶格。O 1s 信号峰经分峰拟合处理,得到结合能为 531.7 eV 和 529.4 eV 两个特征峰,分别对应 Zn—O 键和 Mg—O 键,表明 Zn 和 Mg 均与 O 原子形成化学键,暗示 Mg²⁺成功掺杂进入 ZnO 晶格^[42]。S 2p 信号峰包含 S 2p_{1/2}和 S 2p_{3/2}两个特征峰,结合能分别为~163.6 eV 和~162.4 eV,明显低于硫单质对应特征峰 S⁰ 2p_{1/2}(165.18 eV)

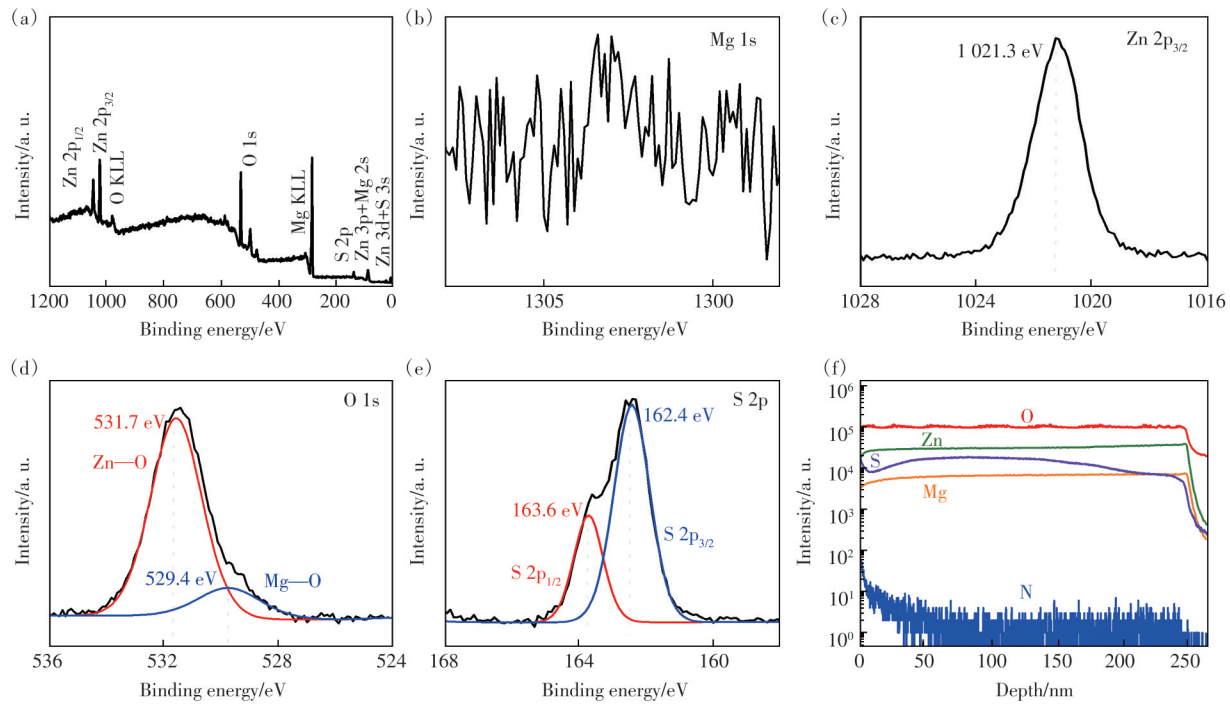


图 3 (a)p 型 MgZnOS:N 薄膜的 XPS 全谱图;Mg 1s(b)、Zn 2p(c)、O 1s(d)和 S 2p(e) 的 XPS 精细谱图;(f)薄膜的二次离子质谱图

Fig.3 (a)Survey-scan XPS spectrum of the p-type MgZnOS:N film. High-resolution XPS spectra of Mg 1s(b), Zn 2p(c), O 1s (d), and S 2p(e). (f)Secondary ion mass spectrometry spectra for the fabricated film

和 $S^0 2p_{3/2}$ (164 eV) 的结合能, 更低于亚硫酸盐、硫酸盐等物质中对应 S 2p 的电子结合能, 表明硫元素以 S^{2-} 价态进入 ZnO 晶格^[43]。基于各元素的精细谱, 采用灵敏度因子法计算薄膜中的元素含量, 获得 p 型 MgZnOS:N 薄膜中 Mg 和 S 的含量分别为 9% 和 25%。薄膜中 Mg 含量高于靶材中的 Mg 含量 (4%), 这可能是由于 Mg (650 °C) 的熔点高于 Zn (419 °C), 其在薄膜生长过程中的反蒸发损失小于 Zn 所致。上述 XPS 全谱图中未观察到 N 元素的特征峰, 这可能是由于薄膜中 N 元素含量较低所造成的。进一步通过二次离子质谱测试分析 p 型 MgZnOS:N 薄膜中各元素分布。如图 3(f) 所示, 二次离子质谱检测到薄膜中含有微量的 N 元素, 表明 N 元素成功掺杂进入薄膜, 通过图谱中的 N 和 O 元素峰强度估算出 N/O 比约为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 。此外, 薄膜样品在深度为 50~250 nm 之间 Mg、Zn、S 和 O 元素的峰强度基本保持不变, 表明薄膜中各个元素沿厚度方向分布较均匀。当测试深度超过 ~250 nm, 图谱中各元素的峰强度急

剧下降, 表明所制备的薄膜厚度约为 250 nm, 该结果与 SEM 测试的 MgZnOS:N 薄膜厚度值吻合较好 (参见图 4(b))。

3.4 器件光电特性研究

为验证上述 MgZnOS:N 薄膜的 p 型导电特性并展示其应用潜力, 本工作进一步构筑了 p-MgZnOS:N/n-ZnO 准同质 p-n 结型自驱动紫外光电探测器, 如图 4(a) 所示。其中, n 型 ZnO 薄膜的厚度为 ~681 nm, p 型 MgZnOS:N 薄膜的厚度为 ~246 nm (参见图 4(b))。进一步地, 测试 Au/p-MgZnOS:N/n-ZnO/Al 器件的暗态 I - V 曲线, 如图 4(c) 所示。结果显示, 该器件呈现出明显的整流特性, 正向开启电压为 ~1.21 V。在暗态条件下, 分别测试了 Al/n-ZnO/Al 和 Au/p-MgZnOS:N/Au 的电流-电压 (I - V) 曲线。从图 4(d)、(e) 可看出, 二者均表现出线性 I - V 变化关系, 表明 Al/n-ZnO 界面和 Au/p-MgZnOS:N 界面均形成欧姆型接触。以上测试综合分析表明, 器件的整流特性来源于 MgZnOS:N/ZnO 的 p-n 结效应, 从而进一步验证了 MgZnOS:N 薄膜的

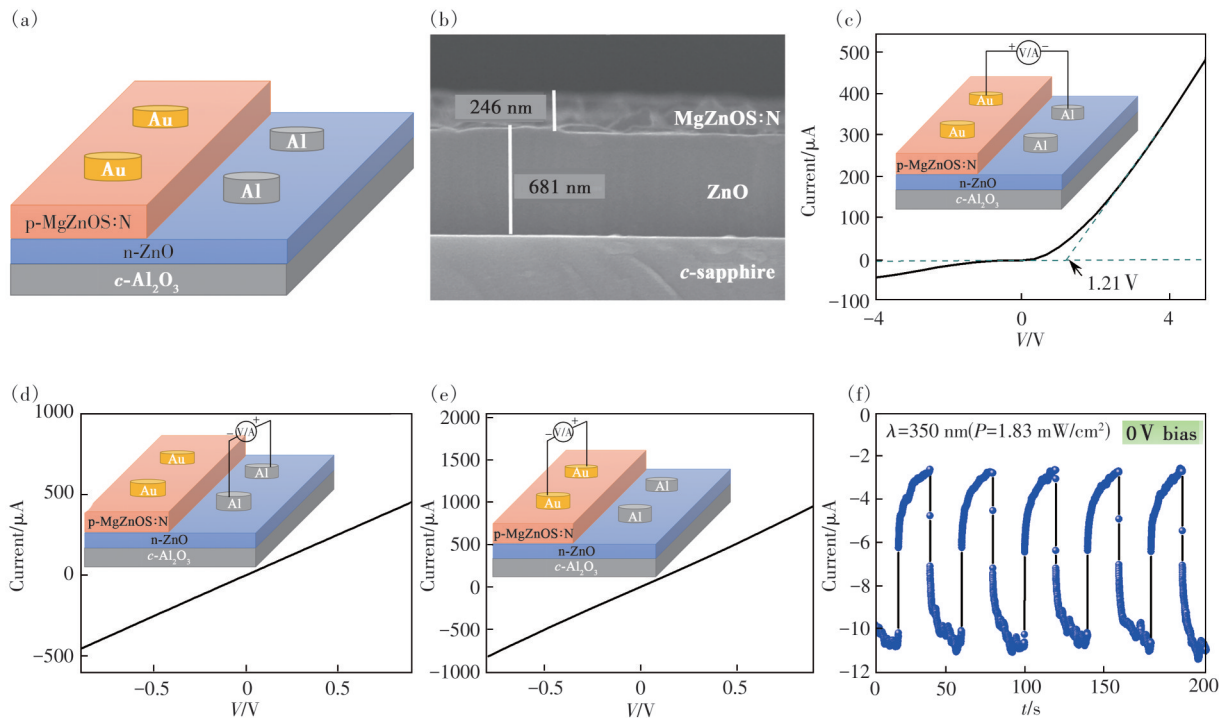


图 4 (a) 基于 p-MgZnOS:N/n-ZnO 的自驱动紫外光电探测器结构示意图; (b) p-MgZnOS:N/n-ZnO 的截面 FE-SEM 照片; (c) Au/p-MgZnOS:N/n-ZnO/Al 器件的 I - V 特性曲线; Al/n-ZnO/Al (d) 和 Au/p-MgZnOS:N/Au (e) 的 I - V 特性曲线; (f) Au/p-MgZnOS:N/n-ZnO/Al 器件在 0 V 偏压下的电流-时间曲线

Fig.4 (a) Schematic diagram of the self-driven ultraviolet photodetector based on p-MgZnOS:N/n-ZnO. (b) Cross-sectional FE-SEM image of p-MgZnOS:N/n-ZnO. (c) I - V characteristic curve of the Au/p-MgZnOS:N/n-ZnO/Al device. The I - V characteristic curves of Al/n-ZnO/Al (d) and Au/p-MgZnOS:N/Au (e). (d) Current-time curve of the Au/p-MgZnOS:N/n-ZnO/Al device measured at 0 V

p型导电特性。利用氙灯和单色仪产生波长为350 nm的单色紫外光(光功率密度 1.83 mW/cm^2),在周期性光照条件下测试器件的光响应特性,获得器件的电流-时间($I-t$)曲线,如图4(f)所示。结果表明,随着紫外光照的开/关交替切换,器件在0 V偏压下呈现出重复、稳定的光响应特性。这主要由于p-MgZnOS:N/n-ZnO结中产生的光生载流子可被p-n结内建电场有效分离和传输,进而实现自驱动光响应。响应速度反映了器件的瞬态响应过程;响应时间分为上升时间(τ_{rise})和下降时间(τ_{down})。一般而言, τ_{rise} 表示光照开启时电流从光电流最大值的10%增大至其90%所需时间, τ_{down} 则被定义为光照关闭时电流从光电流最大值的90%减小至其10%所需时间^[7]。通过对单个周期的 $I-t$ 曲线进行归一化处理,获得器件的响应时间 $\tau_{\text{rise}}/\tau_{\text{down}}$ 为7.82 s/4.15 s。

对于光电探测器而言,光响应度 R 是评价其光敏特性的基本参数之一,定义为单位入射光功率 P 产生的光生电流 I_{ph} 。对于特定入射波长 λ 的

光响应度可由以下公式计算^[44-46]:

$$R(\lambda) = I_{\text{ph}}/P(\lambda) \cdot S, \quad (2)$$

其中, $P(\lambda)$ 为特定波长入射光的光功率密度, S 为有效光照面积($S = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$)。在0 V偏压下,测试器件的光响应度随入射光波长的变化关系曲线(即光谱响应特性),结果如图5(a)所示。器件在350 nm波长处的峰值响应度(R_{peak})达到 2.26 mA/W ,同时其截止波长(λ_{cutoff})为 $\sim 398 \text{ nm}$ 。探测率 D^* 是用以评估光电探测器探测微弱信号能力的重要参数,由于暗电流的贡献主要来源于热噪声和散粒噪声,此时器件的 D^* 可由以下公式计算^[47-48]:

$$D^* = R/(2eJ_d)^{1/2}, \quad (3)$$

其中, J_d 为暗电流密度, e 为电子电荷, D^* 单位: $\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ (Jones)。据此计算器件的探测率为 $2.67 \times 10^{11} \text{ Jones}$ 。改变入射光照强度,器件能保持稳定的自驱动光响应(图5(b)所示)。随着入射光功率增大(光功率从 0.13 mW/cm^2 逐步增强至 1.83 mW/cm^2),光电流值增大而光响应度降低,

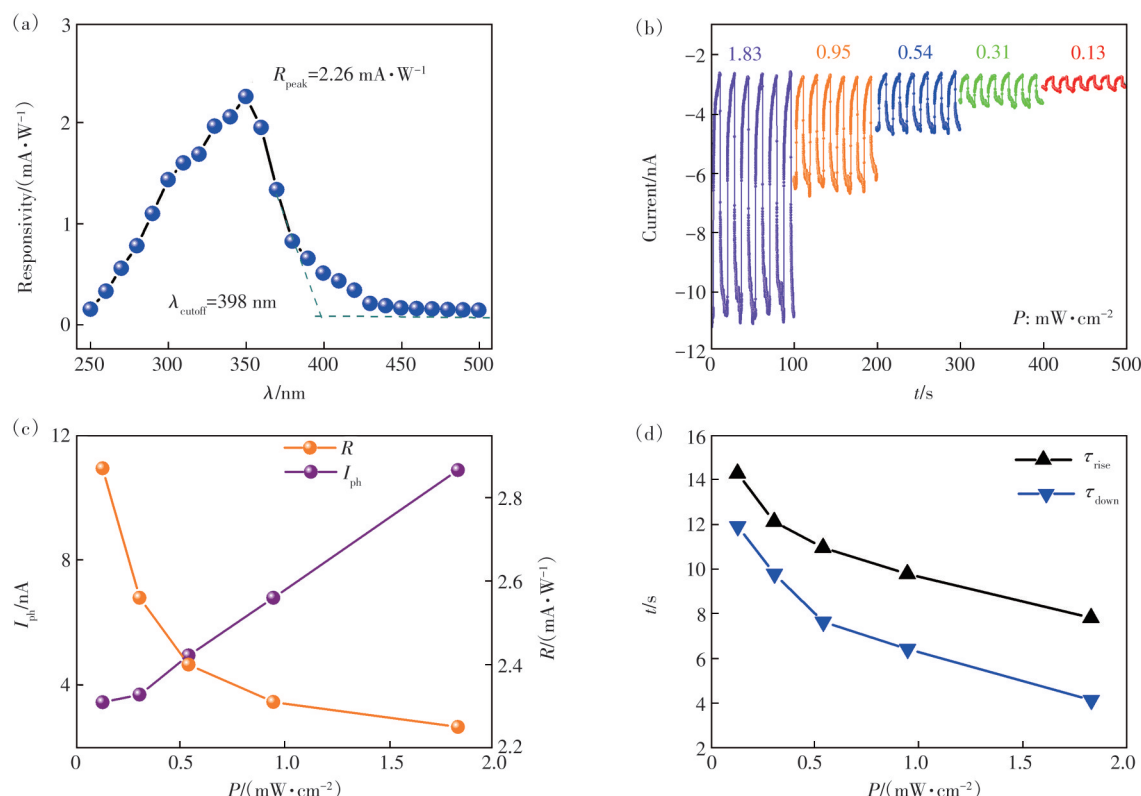


图5 (a)器件在0 V偏压下的光谱响应曲线;(b)不同入射光功率密度时器件的 $I-t$ 响应曲线($\lambda=350 \text{ nm}$);(c)光电流和响应度随入射光功率密度的变化曲线;(d)响应时间($\tau_{\text{rise}}/\tau_{\text{down}}$)随入射光功率密度的变化曲线

Fig.5 (a) Spectral response curve of the device measured under 0 V bias. (b) $I-t$ response curves of the device under different incident light power densities ($\lambda = 350 \text{ nm}$). (c) Variation of the photocurrent and responsivity with the incident light power density. (d) Variation of the response time ($\tau_{\text{rise}}/\tau_{\text{down}}$) with the incident light power density

响应时间 $\tau_{\text{rise}}/\tau_{\text{down}}$ 减小,如图 5(c)、(d)所示。上述结果表明,器件在弱光条件下表现出更高的响应度但更慢的响应速度,在强光条件下表现出较低的响应度但更快的响应速度。这可能是由于入射光较强时,器件中产生大量光生载流子,导致陷阱中心大部分被填满,此时陷阱中心引起的光电流弛豫效应被减弱,因而表现出更快的光响应速度。

4 结 论

采用脉冲激光沉积法和自制的 MgZnOS 四元合金靶材,以 NO 为反应气体,在 c 面蓝宝石上制备出高结晶质量的 MgZnOS:N 薄膜。薄膜表现出单相六角纤锌矿结构,光学带隙随着靶材中 Mg 含量从 2% 增加至 30% 而呈现出明显的拓宽效应(3.17~3.75 eV)。特别有趣的是,采用 $\text{Mg}_{0.04}\text{Zn}_{0.96}\text{OS}$ 陶瓷靶材成功生长出 p 型导电 MgZnOS:N 薄膜。薄膜中 Mg 和 S 的含量分别为 9% 和 25%;空穴浓度为

$2.02 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,霍尔迁移率为 $0.25 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,电阻率为 $1.24 \Omega \cdot \text{cm}$ 。进一步制备了 Au/p-MgZnOS:N/n-ZnO/Al 结构的自驱动型紫外光电探测器,器件的暗态 I - V 曲线呈现明显的整流效应,正向开启电压为 $\sim 1.21 \text{ V}$ 。经分析,认为器件的整流特性主要来源于 p-MgZnOS:N/n-ZnO 的结效应。得益于器件内部 p-n 结内建电场对光生载流子的分离和传输作用,器件在 0 V 偏压下对紫外光呈现稳定的自驱动光响应特性,其对 350 nm 波长光的峰值光响应度达 2.26 mA/W ,响应时间 $\tau_{\text{rise}}/\tau_{\text{down}}$ 为 7.82 s/4.15 s。本工作提出的 Mg 和 S 共取代 MgZnOS 四元合金的 N 掺杂方案有望实现 ZnO 合金高效稳定的 p 型掺杂,对于开发高性能全 ZnO 基光电子器件具有重要意义。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240292>

参 考 文 献:

- [1] TSAO J Y, CHOWDHURY S, HOLLIS M A, *et al.* Ultrawide-bandgap semiconductors: research opportunities and challenges [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2018, 4(1): 1600501.
- [2] SUZUKI I, OMATA T. Multinary wurtzite-type oxide semiconductors: present status and perspectives [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2017, 32(1): 013007.
- [3] FAN J C, SREEKANTH K M, XIE Z, *et al.* p-Type ZnO materials: theory, growth, properties and devices [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2013, 58(6): 874-985.
- [4] YOSHIDA H, YAMASHITA Y, KUWABARA M, *et al.* A 342-nm ultraviolet AlGaIn multiple-quantum-well laser diode [J]. *Nat. Photonics*, 2008, 2(9): 551-554.
- [5] ZHENG T C, LIN W, LIU R, *et al.* Improved p-type conductivity in Al-rich AlGaIn using multidimensional Mg-doped superlattices [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 21897.
- [6] TANIYASU Y, KASU M, MAKIMOTO T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres [J]. *Nature*, 2006, 441(7091): 325-328.
- [7] ZHANG T, LI M K, CHEN J, *et al.* Multi-component ZnO alloys: bandgap engineering, hetero-structures, and optoelectronic devices [J]. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 2022, 147: 100661.
- [8] KOZUKA Y, TSUKAZAKI A, KAWASAKI M. Challenges and opportunities of ZnO-related single crystalline hetero-structures [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2014, 1(1): 011303.
- [9] CHEN C H, CHANG S J, CHANG S P, *et al.* Electroluminescence from n-ZnO nanowires/p-GaN heterostructure light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(22): 223101.
- [10] 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.
- [11] JU Z G, SHAN C X, JIANG D Y, *et al.* $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ -based photodetectors covering the whole solar-blind spectrum range [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(17): 173505.
- [12] FUJITA S Z. Wide-bandgap semiconductor materials: for their full bloom [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2015, 54(3): 030101.
- [13] WANG J, DONG X, ZHANG B L, *et al.* p-Type NiZnO thin films grown by photo-assist metal-organic chemical vapor

- deposition [J]. *J. Alloys Compd.* 2013, 579: 160-164.
- [14] XIAO Z Y, LIU Y C, MU R, *et al.* Stability of p-type conductivity in nitrogen-doped ZnO thin film [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92(5): 052106.
- [15] WEI Z P, LU Y M, SHEN D Z, *et al.* Room temperature p-n ZnO blue-violet light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90(4): 042113
- [16] LIU J S, SHAN C X, SHEN H, *et al.* ZnO light-emitting devices with a lifetime of 6.8 hours [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2012, 101(1): 011106.
- [17] MEYER B K, POLITY A, FARANGIS B, *et al.* Structural properties and bandgap bowing of $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ thin films deposited by reactive sputtering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(21): 4929-4931.
- [18] MAKINO T, SEGAWA Y, KAWASAKI M, *et al.* Band gap engineering based on $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ternary alloys films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(9): 1237-1239.
- [19] VIGIL O, VAILLANT L, CRUZ F, *et al.* Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 361-362: 53-55.
- [20] KANG X Y, SHETTY S, GARTEN L, *et al.* Enhanced dielectric and piezoelectric responses in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ thin films near the phase separation boundary [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, 110(4): 042903.
- [21] NI P N, SHAN C X, LI B H, *et al.* High Mg-content wurtzite MgZnO alloys and their application in deep-ultraviolet light-emitters pumped by accelerated electrons [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104(3): 032107.
- [22] PARK D S, KRUPSKI A, SANCHEZ A M, *et al.* Optimal growth and thermal stability of crystalline $\text{Be}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}$ alloy films on Al_2O_3 (0001) [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104(14): 141902.
- [23] CHEN M M, ZHU Y, SU L X, *et al.* Formation behavior of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(20): 202103.
- [24] LI M K, LUO M H, ZHU J K, *et al.* First-principles calculations of the phase equilibrium of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys [J]. *J. Appl. Phys.*, 2017, 121(20): 205101.
- [25] JANOTTI A, VAN DE WALLE C G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2009, 72(12): 126501.
- [26] XIE C, LU X T, TONG X W, *et al.* Recent progress in solar-blind deep-ultraviolet photodetectors based on inorganic ultrawide bandgap semiconductors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(9): 1806006.
- [27] CAO P, ZHAO D X, ZHANG J Y, *et al.* Optical and electrical properties of p-type ZnO fabricated by NH_3 plasma post-treated ZnO thin films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254(9): 2900-2904.
- [28] CHAKRABARTI S, DOGGETT B, O'HAIRE R, *et al.* Characterization of nitrogen-doped ZnO thin films grown by plasma-assisted pulsed laser deposition on sapphire substrates [J]. *Superlattices Microstruct.*, 2007, 42(1-6): 21-25.
- [29] DHARA S, GIRI P K. Stable p-type conductivity and enhanced photoconductivity from nitrogen-doped annealed ZnO thin film [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(15): 5000-5006.
- [30] LI J B, WEI S H, LI S S, *et al.* Design of shallow acceptors in ZnO: first-principles band-structure calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, 74(8): 081201.
- [31] PERSSON C, PLATZER-BJÖRKMAN C, MALMSTRÖM J, *et al.* Strong valence-band offset bowing of $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ enhances p-type nitrogen doping of ZnO-like alloys [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97(14): 146403.
- [32] OHTOMO A, KAWASAKI M, KOIDA T, *et al.* $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a II-VI widegap semiconductor alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(19): 2466-2468.
- [33] MAKINO T, SAITO K, OHTOMO A, *et al.* Monte Carlo simulation of localization dynamics of excitons in ZnO and CdZnO quantum well structures [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 99(6): 066108.
- [34] WU C X, LU Y M, SHEN D Z, *et al.* Effect of Mg content on the structural and optical properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2010, 55(1): 90-93.
- [35] 高丽丽, 王旭. B-N共掺杂p型MgZnO薄膜的制备与电学性能 [J]. *发光学报*, 2020, 41(10): 1262-1268.
GAO L L, WANG X. Preparation and electrical characterization of B-N codoped p-type MgZnO film [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(10): 1262-1268. (in Chinese)
- [36] WEI Z P, YAO B, ZHANG Z Z, *et al.* Formation of p-type MgZnO by nitrogen doping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(10): 102104.

- [37] DONG X, LIU Y B, HUANG K K, *et al.* Study on the p-MgZnO/i-ZnO/n-MgZnO light-emitting diode fabricated by MOCVD [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, 42(23): 235101.
- [38] ZHU Y, CHEN M M, SU L X, *et al.* Phase evolution, bandgap engineering and p-type conduction in undoped/N-doped $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy epitaxial films [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 616: 505-509.
- [39] CHEN A Q, ZHU H, WU Y Y, *et al.* Beryllium-assisted p-type doping for ZnO homojunction light-emitting devices [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(21): 3696-3702.
- [40] KOBAYASHI K, OHTSUKI T, TOMITA Y, *et al.* Growth of p-type ZnOS films by pulsed laser deposition [J]. *J. Crystal Growth*, 2017, 457: 289-293.
- [41] MOULDER J F, CHASTAIN J, KING R C, *et al.* *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data* [M]. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [42] HE Y B, WANG L H, ZHANG L, *et al.* Solubility limits and phase structures in epitaxial ZnOS alloy films grown by pulsed laser deposition [J]. *J. Alloys Compd.*, 2012, 534: 81-85.
- [43] LAAJALEHTO K, KARTIO I, NOWAK P. XPS study of clean metal sulfide surfaces [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1994, 81(1): 11-15.
- [44] 王丽嫣, 刘可为, 陈星, 等. 基于 Ag 微孔阵列结构电极的 MgZnO 紫外探测器制备和特性[J]. 发光学报, 2021, 42(2): 201-207.
WANG L Y, LIU K W, CHEN X, *et al.* Fabrication and characteristics of MgZnO ultraviolet detector based on Ag micro-porous array structure electrode [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(2): 201-207. (in Chinese)
- [45] ZHU Y X, LIU K W, WANG X, *et al.* Performance improvement of a ZnMgO ultraviolet detector by chemical treatment with hydrogen peroxide [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(30): 7598-7603.
- [46] CHEN X, WANG L Y, LIU K W, *et al.* Responsivity improvement of a packaged ZnMgO solar blind ultraviolet photodetector *via* a sealing treatment of silica gel [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(3): 1089-1094.
- [47] PALAFERRI D, TODOROV Y, BIGIOLI A, *et al.* Room-temperature nine- μm -wavelength photodetectors and GHz-frequency heterodyne receivers [J]. *Nature*, 2018, 556(7699): 85-88.
- [48] GONG X, TONG M H, XIA Y J, *et al.* High-detectivity polymer photodetectors with spectral response from 300 nm to 1 450 nm [J]. *Science*, 2009, 325(5948): 1665-1667.



郭紫曼(1998-),女,湖北襄阳人,硕士,2023年于湖北大学获得硕士学位,主要从事宽禁带半导体材料及光电器件的研究。
E-mail: hbutgzm@163.com



何云斌(1972-),男,湖北随州人,博士,教授,博士生导师,2003年于德国李比希-吉森大学获得博士学位,主要从事宽禁带半导体材料与光电器件、氧化物表面物理与化学的研究。
E-mail: ybhe@hubu.edu.cn



张腾(1987-),男,湖北荆门人,博士,高级实验师,2021年于湖北大学获得博士学位,主要从事宽禁带半导体材料及光电器件的研究。
E-mail: hbmyzt@hbmzu.edu.cn