

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610173389.5

[43] 公开日 2008 年 7 月 2 日

[51] Int. Cl.

C23C 14/30 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 14/54 (2006.01)

[22] 申请日 2006.12.29

[21] 申请号 200610173389.5

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 张吉英 赵延民 吕有明 申德振  
张振中 李柄辉 姚斌 赵东旭  
范希武

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种电子束蒸发生长  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜的方法

[57] 摘要

本发明属于半导体光电材料技术领域，涉及一种电子束蒸发生长  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜的方法，利用电子束蒸发设备使烧结多晶  $MgO$  和  $ZnO$  粉末形成的复合靶经电子束加热蒸发，沉积于基片上，形成  $Mg_xZn_{1-x}O$  半导体合金薄膜。本发明制备工艺简单，成本低，适合于制备 280nm – 220nm 波段的适于紫外探测器用的薄膜。

1、一种电子束蒸发生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法，其特征在于包括下列步骤：

(a)  $ZnO$  和  $MgO$  粉末按  $MgO$  的摩尔含量为 5%~50% 的比例混匀，用压片机制

成圆饼状，在 1000℃~1300℃ 烧成  $MgZnO$  陶瓷块；

(b)  $MgZnO$  陶瓷块摆放到电子束蒸发设备的坩埚中，衬底放在  $MgZnO$  陶瓷块的正上方 8 cm~15 cm 的距离，衬底上压加热电炉；

(c) 关好钟罩，用镀膜机抽真空，衬底加热至室温~500℃之间某一温度；

(d) 按顺序打开电控柜上各个开关，调节电子束使其聚焦到  $MgZnO$  陶瓷块的斑点最小；调节灯丝电流、高压使束流值在 20 mA~40mA，气压保持在  $2 \times 10^{-2}$ Pa-- $3 \times 10^{-2}$ Pa；

(e) 移开挡板开始计时，时间达到 10 分钟~1 小时后，按关机的顺序关掉电控柜上各个开关。

2、根据权利要求1所述的电子束蒸发生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法，其特征在于生长过程中真空中度在  $2 \times 10^{-2}$ Pa 或者  $3 \times 10^{-2}$ Pa。

3、根据权利要求1所述的电子束蒸发生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法，其特征在于衬底温度为 290℃、310℃、350℃或者380℃。

4、根据权利要求1所述的电子束蒸发生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法，其特征在于束流值为 20mA、30mA 或者 40mA。

5、根据权利要求1所述的电子束蒸发生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法，其特征在于  $MgZnO$  陶瓷块中  $MgO$  的摩尔含量分别为 5%、10%、20%、40% 或者 50%。

---

## 一种电子束蒸发生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法

### 技术领域:

本发明属于半导体光电材料技术领域，涉及一种采用电子束蒸发 (electron beam evaporation) 设备生长  $Mg_xZn_{1-x}O$  半导体合金薄膜的一种方法。

### 背景技术:

随着红外对抗技术的日趋成熟，红外制导的命中精度及红外告警的准中率受到严重威胁，因此，近年来深紫外波段（日盲区，280—220 nm）探测器研制已在世界发达国家相继开始，并取得重大进展。由于该波段区（280—220 nm）的太阳辐射在我们大气层中，尤其在近地表面大气层中基本为零，所以，该波段不受太阳辐射影响，形成所谓的“日盲区”。因此在这样一种背景下探测到的信号，其灵敏度高，可靠性好。

$Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜为新型宽禁带半导体材料，是一种宽带隙三元化合物半导体材料，在兼顾  $ZnO$ 、 $MgO$  材料性能的同时，具有带隙连续可调的特点，特别适合于探测波段在 280—220 nm 之间的紫外光固体紫外探测器的需要。与 III-V 族氮化物宽禁带材料相比， $Mg_xZn_{1-x}O$  固溶体具有匹配的生长衬底、生长温度低，抗辐射性能更强，以及原料丰富，成本低，无污染，热稳定性好等天然优势。此外其禁带宽度从 3.3~7.8 eV 连续可调。

$Mg_xZn_{1-x}O$  三元合金由  $ZnO$  与  $MgO$  按一定组分固溶而成。 $ZnO$  是纤锌矿结构，六方晶系，晶格常数  $a = 0.325\text{nm}$ ,  $c = 0.521\text{nm}$ ;  $MgO$  是  $NaCl$  结构，立方晶系，晶格常数  $a = 0.424\text{nm}$ 。由于  $Zn^{2+}$  (0.060 nm) 和  $Mg^{2+}$  (0.057 nm) 离子半径接近， $Mg^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  在各自氧化物晶格中互相替换形成  $Mg_xZn_{1-x}O$  替位式混晶引起的晶格畸变较小。

随Mg含量不同,  $Mg_xZn_{1-x}O$ 可偏向某一晶格结构, Mg含量<37%为六角晶体结构(晶格常数与ZnO接近,  $a$  略有增加,  $c$  略有减小), >62%为立方晶体结构(晶格常数与MgO相近,  $a$  略有减小), 在二者之间为混合相。镁含量在大于37%小于62%的高质量 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜在紫外探测上有重大应用意义, 但镁含量在这一区间的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜制备非常困难。目前, 制备 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜主要有脉冲激光沉积(PLD)、磁控溅射、分子束外延(MBE)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)等方法, 这些方法使用的设备大多数价格昂贵, 操作复杂。

## 发明内容

为了解决现有技术使用的设备大多数价格昂贵, 操作复杂的问题, 本发明提供一种电子束蒸发生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的方法, 利用电子束蒸发设备使烧结多晶MgO和ZnO粉末形成的复合靶经电子束加热蒸发, 沉积于基片上, 形成 $Mg_xZn_{1-x}O$ 半导体合金薄膜, 制备工艺简单, 成本低。

本发明特征在于包括下列步骤:

- (a) 将ZnO和MgO粉末按MgO的摩尔含量为5%~50%的比例混匀, 用压片机制成圆饼状, 在1000°C~1300°C烧成MgZnO陶瓷块;
- (b) 将MgZnO陶瓷块摆放到电子束蒸发设备的坩埚中, 衬底放在MgZnO陶瓷块的正上方8 cm~15 cm的距离, 衬底上压加热电炉;
- (c) 关好钟罩, 用镀膜机抽真空, 衬底加热至室温~500°C之间某一温度; 当镀膜机真空度达到 $3 \times 10^{-3}$ Pa时, 开始生长;
- (d) 按顺序打开电控柜上各个开关, 调节电子束使其聚焦到MgZnO陶瓷块的斑点最小; 调节灯丝电流、高压使束流值在20 mA~40mA, 气压保持在 $2 \times 10^{-2}$ Pa-- $3 \times 10^{-2}$ Pa;

(e) 移开挡板开始计时，时间达到 10 分钟～1 小时后，按关机顺序关电控柜上各个开关，取出沉积  $Mg_xZn_{1-x}O$  半导体合金薄膜的衬底。

**有益效果：**本发明利用电子束蒸发设备使烧结多晶 MgO 和 ZnO 粉末形成的复合靶经电子束加热蒸发，沉积于基片上，形成  $Mg_xZn_{1-x}O$  半导体合金薄膜，制备工艺简单，成本低；溅射中电子束源和衬底分开，可避免溅射法引起薄膜的溅射损伤，适合于制备 280nm～220nm 波段的适于紫外探测器用的薄膜。

### 具体实施方式

下面通过实施例对本发明作进一步说明：

**实施例1，**在不同的生长温度下，在石英衬底上生长  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜：

首先是用丙酮、乙醇、去离子水对石英衬底进行超声洗涤处理，并用高纯  $N_2$  吹干，放到夹板上夹好，放入钟罩内坩埚的正上方 15cm 的位置，上面压上加热电炉丝； $MgZnO$  陶瓷块放到坩埚中，摆放适当。盖好钟罩，抽真空度达到  $3 \times 10^{-3}Pa$ ，开始生长。开电控柜电源开关—灯丝开关—12A 预热灯丝 5 分钟—开偏转、聚焦开关—开高压—适当升高压、加大灯丝电流—调节偏转 X 轴、Y 轴、聚焦使照到靶上的电子束斑点最小—加大电压、灯丝电流；调节灯丝电流、高压使束流保持 25mA，生长过程中真空度为  $2 \times 10^{-2}Pa$ ，分别在衬底温度 290℃、310℃、350℃或者 380℃生长  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜，生长时间 10 分钟。

对制作的薄膜作吸收和透射测试，测试结果中 290℃ 和 310℃ 的薄膜在 220 nm—240nm 之间有一个很陡的吸收边，表明在 220nm—240nm 波段范围内薄膜有很好的质量，也表明用电子束蒸发生长  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜在不同的衬底温度条件下  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜带隙不同。

**实施例2，改变束流，在不同的蒸发能量下，在石英衬底上生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜：**

用丙酮、乙醇、去离子水对石英衬底进行超声洗涤处理，并用高纯 $N_2$ 吹干，放到夹板上夹好，放入钟罩内坩埚的正上方15cm的位置，上面压上加热电炉丝； $MgZnO$ 陶瓷块放到坩埚中，摆放适当。然后盖好钟罩，抽真空度达到 $3 \times 10^{-3}$ Pa开始生长。选择生长温度 $290^\circ\text{C}--300^\circ\text{C}$ ，生长过程中真空度在 $2 \times 10^{-2}$ Pa；调节灯丝电流、高压来改变束流，束流值分别为20mA、30mA或者40mA，在不同蒸发能量下使薄膜生长，生长时间为50分钟。由于 $ZnO$ 和 $MgO$ 的熔点不同，所以改变束流可以达到调节 $MgZnO$ 陶瓷块中的 $ZnO$ 和 $MgO$ 的蒸发速率的效果，这样就可达到调节薄膜中 $MgO$ 和 $ZnO$ 的比例的目的。对在束流值分别为20mA、30mA和40mA条件下生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜做吸收测试，束流值为30mA条件下生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的吸收及透射图较好，吸收边234nm，并陡直；而束流值为20mA和40mA条件下生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜则在220nm左右；表明选择合适的束流能提高 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜质量并能调节 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜的吸收光谱范围。

**实施例3，改变 $MgZnO$ 陶瓷块中的 $MgO$ 与 $ZnO$ 的摩尔比，在石英上生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜：**

由于 $MgO$ 和 $ZnO$ 的蒸气压不同，所以电子束生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜中 $Mg$ 含量高于 $MgZnO$ 陶瓷块中的 $Mg$ 含量。在衬底温度 $290^\circ\text{C}--300^\circ\text{C}$ 、束流30mA、真空度在 $3 \times 10^{-2}$ Pa和 $MgO$ 的摩尔含量分别为5%、10%、20%、40%或者50%条件下生长 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜，生长时间为30分钟。对不同 $MgO$ 的摩尔含量条件下生长的 $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜进行测试，用40%和50%的陶瓷块获得的结果质量相对较好，吸收边比较其它组分相对红移。

以上实施例衬底还可以选择蓝宝石。

可以理解对上述实施例的改变和修改对于本领域的熟练技术人员来说是清楚和预料之中的，因此，应当将上面的详细说明看作例子而不是限制。