



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101838845 A

(43) 申请公布日 2010.09.22

(21) 申请号 201010172836.1

(22) 申请日 2010.05.17

(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 130033 吉林省长春市东南湖大路
3888 号

(72) 发明人 王立昆 张吉英 郑剑 单崇新
申德振 姚斌 赵东旭 李炳辉
张振中

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所 22210

代理人 南小平

(51) Int. Cl.

C30B 25/16 (2006.01)

C30B 29/22 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

立方相氧锌镁单晶薄膜的生长制备方法

(57) 摘要

立方相氧锌镁单晶薄膜的生长制备方法属于半导体光电材料制备技术领域,该方法利用 LP-MOCVD 方法在低温富氧条件下生长立方相 MgZnO 薄膜,生长条件是:选用蓝宝石和氧化镁衬底,生长室压力为 2×10^4 Pa,生长温度 280-450°C;载气为 99.999% 氮气,MCp2Mg 作为镁源,源温控制在 40-50°C,其摩尔流量为 18-40 μ mol/min;DEZn 作为锌源,源温为 -5°C,摩尔流量为 0.45-3 μ mol/min;以高纯氧气作氧源,摩尔流量为 0.07 mol/min,使得 II/VI 族比例远远小于 1。本发明生长制备的立方相氧锌镁单晶薄膜,结晶质量高,具有很好的重复性;薄膜的吸收边覆盖范围为 200-280nm。

1. 立方相氧锌镁单晶薄膜的生长制备方法,其特征在于,该方法包括如下步骤:

1) 清洗衬底:(a)、蓝宝石衬底的清洗,首先用三氯乙烯、丙酮、乙醇、去离子水超声清洗 15 分钟,去掉表面的油污,然后在硫酸:磷酸=3:1 的混合液中加热煮沸 15 分钟,得到清洁的表面,最后用去离子水冲净并用高纯氮气吹干;(b)、氧化镁衬底的清洗,首先用三氯乙烯、丙酮、乙醇、去离子水超声清洗 15 分钟,去掉表面的油污,然后用高纯氮气吹干;

2) 启动循环水、氮气纯化器、高频加热炉、半导体冷阱和恒温水浴槽的电源;

3) 采用二甲基二茂镁作为镁源,利用恒温水浴槽将源温控制在 $40^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 范围内;利用二乙基锌作为锌源,半导体冷阱源温控制为 -5°C ;

4) 采用经氮气纯化器纯化后的高纯氮气作为载气,控制管路压力为 $2 \times 10^5 \text{Pa}$;通过流量计控制 II 族、VI 族载气的摩尔流量分别为 $0.07 \text{mol}/\text{min}$ 、 $0.05 \text{mol}/\text{min}$,生长室压力控制由一台压力控制器和机械泵来完成,生长室压力在 $2 \times 10^4 \text{Pa}$;

5) 启动高频炉调节高压输出,控制生长温度在 $280^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$;

6) 打开镁源、锌源的源瓶进出口阀门,调节镁源的流量计,使其摩尔流量为 $18 \sim 40 \mu \text{mol}/\text{min}$;调节锌源的流量计,使其摩尔流量为 $0.45 \sim 3 \mu \text{mol}/\text{min}$;以高纯氧气为氧源,压力为 $3 \times 10^5 \text{Pa}$,调节氧气流量计,使其摩尔流量控制在 $0.07 \text{mol}/\text{min}$;

7) 打开镁源、锌源以及氧气 R 阀,开始生长,生长时间控制在 150 分钟;

8) 生长结束后,关闭镁源、锌源的源瓶进出口阀门,关闭氧气阀门,待衬底温度降到室温,取出样品,则完成立方相氧锌镁单晶薄膜的生长制备。

2. 根据权利要求 1 所述的立方相氧锌镁单晶薄膜的生长制备方法,其特征在于,所述单晶薄膜的厚度在 700-800nm 之间。

立方相氧锌镁单晶薄膜的生长制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体光电材料制备技术领域,涉及一种利用低压金属有机化学气相沉积方法生长制备立方相氧锌镁单晶薄膜的方法。

背景技术

[0002] 近几年,工作于深紫外区(200-300nm)的半导体光电探测器件已经得到越来越多的关注,这是由于这一类型的器件广泛用于火焰探测、生物化学制剂探测、空际通信、导弹尾焰探测、以及空气和水等的污染检测方面。作为一种优异的宽禁带半导体材料,MgZnO薄膜很快成为研究热点,成为可以与AlGaIn相媲美的候选材料。2002年,Choopun等人(Realization of band gap above 5.0eV in metastable cubic-phase $Mg_xZn_{1-x}O$ alloy films, S. Choopun, R. D. Vispute, W. Yang, R. P. Sharma, T. Venkatesan, and H. Shen, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2002)实现了带隙宽度大于5.0eV的立方相MgZnO薄膜,掀起了研究立方相MgZnO材料特性的热潮。2008年,本专利申请的发明人项目组成功实现了覆盖整个日盲波段的MgZnO基紫外探测器,这为MgZnO基深紫外光电子器件发展奠定了基础。人们都知道,要想实现高性能的MgZnO基紫外探测器件,高质量的半导体材料是必不可少的。然而,目前国际上获得的MgZnO薄膜大多为六角结构,并由于MgZnO存在结构分相问题其结晶质量还是一个难题。

[0003] MgZnO薄膜生长的主要方法有分子束外延(MBE),脉冲激光沉积(PLD),金属有机化学气相沉积(MOCVD)和磁控溅射(RF)等。MOCVD相比以上方法,具有精确控制原子组分、较快的沉积速率和大面积生长等优势,因而更有利于实现产业化。Yang小组(Realization of band gap above 5.0eV in metastable cubic-phase $Mg_xZn_{1-x}O$ alloy films, S. Choopun, R. D. Vispute, W. Yang, R. P. Sharma, T. Venkatesan, and H. Shen, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2002)采用PLD方法在室温(RT)-750℃条件下生长了MgZnO薄膜,随着温度的降低,薄膜中Mg组分可以扩展到50%。利用MOCVD方法制备立方相MgZnO薄膜的报道比较少, Park小组(Heteroepitaxial Growth of MgO Thin Films on Al₂O₃(0001) by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, W. I. Park, D. H. Kim, G. C. Yi and C. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. 2002)利用MOCVD方法在500-700℃条件下生长了MgZnO薄膜,发现随着Zn的掺入,薄膜的结晶性有所改善,然而XRD ϕ 扫描结果显示薄膜中存在60度孪晶或倒置晶相。至今,利用金属有机化学气相沉积(MOCVD)方法实现立方相MgZnO单晶薄膜还未见报道。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提出一种立方相氧锌镁单晶薄膜的生长制备方法,制得的薄膜的吸收边覆盖范围为200nm-280nm。

[0005] 为了达到上述目的,本发明的技术方案如下:

[0006] 立方相氧锌镁单晶薄膜的生长制备方法,包括如下步骤:

[0007] 1) 清洗衬底:(a)、蓝宝石衬底的清洗,首先用三氯乙烯、丙酮、乙醇、去离子水超

声清洗 15 分钟, 去掉表面的油污, 然后在硫酸: 磷酸 = 3 : 1 的混合液中加热煮沸 15 分钟, 得到清洁的表面, 最后用去离子水冲净并用高纯氮气吹干; (b)、氧化镁衬底的清洗, 首先用三氯乙烯、丙酮、乙醇、去离子水超声清洗 15 分钟, 去掉表面的油污, 然后用高纯氮气吹干;

[0008] 2) 启动循环水、氮气纯化器、高频加热炉、半导体冷阱和恒温水浴槽的电源;

[0009] 3) 利用二甲基二茂镁作为镁源, 利用恒温水浴槽将源温控制在 $40^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 范围内; 利用二乙基锌作为锌源, 半导体冷阱源温控制为 -5°C ;

[0010] 4) 利用氮气纯化器纯化后的高纯氮气作为载气, 控制管路压力为 $2 \times 10^5 \text{Pa}$; 通过流量计控制 II 族、VI 族载气的摩尔流量分别为 $0.07 \text{mol}/\text{min}$ 、 $0.05 \text{mol}/\text{min}$, 同时用机械泵为生长管抽真空, 调节低压控制器控制生长室压力在 $2 \times 10^4 \text{Pa}$;

[0011] 5) 启动高频炉产生高压, 调节高压输出数值, 控制生长温度在 $280^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$;

[0012] 6) 打开镁源、锌源的源瓶进出口阀门, 调节镁源的流量计, 使其摩尔流量为 $18 \sim 40 \mu \text{mol}/\text{min}$; 调节锌源的流量计, 使其摩尔流量为 $0.45 \sim 3 \mu \text{mol}/\text{min}$; 以高纯氧气为氧源, 压力为 $3 \times 10^5 \text{Pa}$, 调节氧气流量计, 使其摩尔流量控制在 $0.07 \text{mol}/\text{min}$;

[0013] 7) 打开镁源、锌源以及氧气 R 阀, 开始生长, 生长时间控制在 150 分钟;

[0014] 8) 生长结束后, 关闭镁源、锌源的源瓶进出口阀门, 关闭氧气阀门, 待衬底温度降到室温, 取出样品, 则完成立方相氧锌镁单晶薄膜的生长制备。

[0015] 本发明的有益效果是: 利用 LP-MOCVD 方法在低温富氧条件下生长了立方相 MgZnO 单晶薄膜, 薄膜的吸收边由 200nm 拓宽至 280nm, 并连续可调; 在此基础上制备的日盲探测器光响应度提高 3 个量级, 暗电流从 10V 下 10pA 降低到 0.45pA, 降低近 2 个量级。

具体实施方式

[0016] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细说明。

[0017] 本发明是利用低压金属有机化学气相沉积 (LP-MOCVD) 方法在低温富氧条件下生长立方相 MgZnO 薄膜。其基本原理是: 将高纯 N_2 载气通入盛有金属有机源 (MO) 的不锈钢源瓶内鼓泡, 携带金属有机物的载气通入反应室, 在加热的石墨舟上与反应气体 O_2 相遇并反应, 在蓝宝石衬底上实现薄膜的沉积。在下面的具体生长条件下, 半导体冷阱控制 MO 源瓶的温度在 $-30^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$, 衬底温度控制在 $200^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 范围内。

[0018] 具体的生长条件是: 生长室压力控制在 $2 \times 10^4 \text{Pa}$, 生长温度在 $280 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 区间; 载气为 99.999% 的高纯氮气, 以二甲基二茂镁 (MCp2Mg) 作为镁源, 源温控制在 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$, 其摩尔流量为 $18 \sim 40 \mu \text{mol}/\text{min}$; 二乙基锌 (DEZn) 作为锌源, 源温控制为 -5°C , 其摩尔流量为 $0.45 \sim 3 \mu \text{mol}/\text{min}$; 以高纯氧气作为氧源, 其摩尔流量控制在 $0.07 \text{mol}/\text{min}$, 使得 II/VI 族比例远远小于 1 (1 : 3000)。

[0019] 实施例 1

[0020] 利用低压 MOCVD 设备, 选用 c 面蓝宝石 (0001) 衬底。用二甲基二茂镁 (MCp2Mg) 作为镁源, 源温控制在 50°C ; 二乙基锌 (DEZn) 作为锌源, 源温控制为 -5°C ; 以高纯氧气为氧源。载气为纯度为 99.999% 的氮气。具体制备工艺条件如下:

[0021] 生长室压力为 $2 \times 10^4 \text{Pa}$, 生长温度为 450°C 。进入生长室的 Mg 和 Zn 的摩尔流量分别为 $40 \mu \text{mol}/\text{min}$, $0.45 \mu \text{mol}/\text{min}$; O 的摩尔流量为 $0.07 \text{mol}/\text{min}$, 使得 II/VI 族比例远远小于 1 (约 1 : 3000)。

[0022] 由透射光谱表明薄膜的吸收边位于 200nm 附近。对薄膜的结晶质量进行双晶 X 射线衍射测量,结果表明 MgZnO 薄膜为立方 (111) 取向,无其他衍射峰出现; ϕ 扫描为 3 个尖锐衍射峰,间隔恰好为 120° ;二维 XRD 图像呈现出明亮的、单一圆形衍射光斑。几个参数测量结果都表明所得的立方相 MgZnO 为单晶薄膜。

[0023] 实施例 2

[0024] 利用低压 MOCVD 设备,选用 c 面蓝宝石 (0001) 衬底。以二甲基二茂镁 (MCp2Mg) 作为镁源,源温控制在 40°C ;二乙基锌 (DEZn) 作为锌源,源温控制为 -5°C ;以高纯氧气为氧源。载气为纯度为 99.999% 的氮气。具体制备工艺条件如下:

[0025] 生长室压力为 $2 \times 10^4 \text{Pa}$,生长温度为 450°C 。进入生长室的 Mg 和 Zn 的摩尔流量分别为 $18 \mu\text{mol}/\text{min}$, $0.5 \mu\text{mol}/\text{min}$;O 的摩尔流量为 $0.07 \text{mol}/\text{min}$,使得 II/VI 族比例远远小于 1 (约 1 : 3000)。

[0026] 由透射光谱表明薄膜的吸收边位于 220nm 附近。对薄膜的结晶质量进行双晶 X 射线衍射测量,结果表明 MgZnO 薄膜为立方 (111) 取向,无其他衍射峰出现; ϕ 扫描为 3 个尖锐衍射峰,间隔恰好为 120° ;二维 XRD 图像呈现出明亮的、单一圆形衍射光斑。几个参数测量结果都表明所得的立方相 MgZnO 为单晶薄膜。

[0027] 实施例 3

[0028] 利用低压 MOCVD 设备,选用 c 面蓝宝石 (0001) 衬底。用二甲基二茂镁 (MCp2Mg) 作为镁源,源温控制在 40°C ;二乙基锌 (DEZn) 作为锌源,源温控制为 -5°C ;以高纯氧气为氧源。载气为纯度为 99.999% 的氮气。具体制备工艺条件如下:

[0029] 生长室压力为 $2 \times 10^4 \text{Pa}$,生长温度为 450°C 。进入生长室的 Mg 和 Zn 的摩尔流量分别为 $18 \mu\text{mol}/\text{min}$, $2 \mu\text{mol}/\text{min}$;O 的摩尔流量为 $0.07 \text{mol}/\text{min}$,使得 II/VI 族比例远远小于 1 (约 1 : 3000)。

[0030] 通过透射光谱表明薄膜的吸收边位于 240nm 附近。对薄膜的结晶质量进行双晶 X 射线衍射测量,结果表明 MgZnO 薄膜为立方 (111) 取向,无其他衍射峰出现; ϕ 扫描为 3 个尖锐衍射峰,间隔恰好为 120° ;二维 XRD 图像呈现出明亮的、单一圆形衍射光斑。几个参数测量结果都表明所得的立方相 MgZnO 为单晶薄膜。

[0031] 实施例 4

[0032] 利用低压 MOCVD 设备,选用 c 面蓝宝石 (0001) 衬底。用二甲基二茂镁 (MCp2Mg) 作为镁源,源温控制在 40°C ;二乙基锌 (DEZn) 作为锌源,源温控制为 -5°C ;以高纯氧气为氧源。载气为纯度为 99.999% 的氮气。具体制备工艺条件如下:

[0033] 生长室压力为 $2 \times 10^4 \text{Pa}$,生长温度为 450°C 。进入生长室的 Mg 和 Zn 的摩尔流量分别为 $18 \mu\text{mol}/\text{min}$, $3 \mu\text{mol}/\text{min}$;O 的摩尔流量为 $0.07 \text{mol}/\text{min}$,使得 II/VI 族比例远远小于 1 (约 1 : 3000)。

[0034] 通过透射光谱测量表明薄膜的吸收边位于 250nm 附近。对薄膜的结晶质量进行双晶 X 射线衍射实验,结果表明 MgZnO 薄膜为立方 (111) 取向,无其他衍射峰出现; ϕ 扫描为 3 个尖锐衍射峰,间隔恰好为 120° ;二维 XRD 图像呈现出明亮的、单一圆形衍射光斑。几个参数测量结果都表明所得的立方相 MgZnO 为单晶薄膜。

[0035] 实施例 5

[0036] 利用低压 MOCVD 设备,选用 c 面蓝宝石 (0001) 衬底。用二甲基二茂镁 (MCp2Mg)

作为镁源,源温控制在 40℃;二乙基锌 (DEZn) 作为锌源,源温控制为 -5℃;以高纯氧气为氧源。载气为纯度为 99.999%的氮气。具体制备工艺条件如下:

[0037] 生长室压力为 2×10^4 Pa,生长温度为 350℃。进入生长室的 Mg 和 Zn 的摩尔流量分别为 $18 \mu\text{mol}/\text{min}$, $3 \mu\text{mol}/\text{min}$; O 的摩尔流量为 $0.07 \text{mol}/\text{min}$,使得 II/VI 族比例远远小于 1(约 1 : 3000)。

[0038] 通过透射光谱测量表明薄膜的吸收边位于 270nm 附近。薄膜的结晶质量进行了双晶 X 射线衍射实验,结果表明 MgZnO 薄膜为立方 (111) 取向,无其他衍射峰出现; ϕ 扫描为 3 个尖锐衍射峰,间隔恰好为 120° ; 二维 XRD 图像呈现出明亮的、单一圆形衍射光斑。几个参数测量结果都表明所得的立方相 MgZnO 为单晶薄膜。

[0039] 实施例 6

[0040] 利用低压 MOCVD 设备,选用 c 面蓝宝石 (0001) 衬底。用二甲基二茂镁 (MCp2Mg) 作为镁源,源温控制在 40℃;二乙基锌 (DEZn) 作为锌源,源温控制为 -5℃;以高纯氧气为氧源。载气为纯度为 99.999%的氮气。具体制备工艺条件如下:

[0041] 生长室压力为 2×10^4 Pa,生长温度为 280℃。进入生长室的 Mg 和 Zn 的摩尔流量分别为 $18 \mu\text{mol}/\text{min}$, $3 \mu\text{mol}/\text{min}$; O 的摩尔流量为 $0.07 \text{mol}/\text{min}$,使得 II/VI 族比例远远小于 1(约 1 : 3000)。

[0042] 由透射光谱测量表明薄膜的吸收边位于 280nm 附近。薄膜的结晶质量由双晶 X 射线衍射判定,结果表明 MgZnO 薄膜为立方 (111) 取向,无其他衍射峰出现; ϕ 扫描为 3 个尖锐衍射峰,间隔恰好为 120° ; 二维 XRD 图像为圆形衍射斑。表明为立方相 MgZnO 单晶薄膜。

[0043] 实施例 7

[0044] 利用低压 MOCVD 设备,选用氧化镁 (100) 衬底。用二甲基二茂镁 (MCp2Mg) 作为镁源,源温控制在 40℃;二乙基锌 (DEZn) 作为锌源,源温控制为 -5℃;以高纯氧气为氧源。载气为纯度为 99.999%的氮气。具体制备工艺条件如下:

[0045] 生长室压力为 2×10^4 pa,生长温度 450℃。进入生长室的 Mg 和 Zn 的摩尔流量分别为 $18 \mu\text{mol}/\text{min}$, $2 \mu\text{mol}/\text{min}$; O 的摩尔流量为 $0.07 \text{mol}/\text{min}$,使得 II/VI 族比例远远小于 1(约 1 : 3000)。

[0046] 由透射光谱表明薄膜的吸收边位于 240nm 附近。对薄膜的结晶质量进行了双晶 X 射线衍射测量,结果表明 MgZnO 薄膜为立方 (200) 取向,无其他衍射峰出现; ϕ 扫描为 4 个尖锐衍射峰,间隔恰好为 90° 。表明所得的立方相 MgZnO 为单晶薄膜。

[0047] 实施例 8

[0048] 利用低压 MOCVD 设备,选用氧化镁 (100) 衬底。用二甲基二茂镁 (MCp2Mg) 作为镁源,源温控制在 40℃;二乙基锌 (DEZn) 作为锌源,源温控制为 -5℃;以高纯氧气为氧源。载气为纯度为 99.999%的氮气。具体制备工艺条件如下:

[0049] 生长室压力为 2×10^4 pa,生长温度为 450℃。进入生长室的 Mg 和 Zn 的摩尔流量分别为 $18 \mu\text{mol}/\text{min}$, $3 \mu\text{mol}/\text{min}$; O 的摩尔流量为 $0.07 \text{mol}/\text{min}$,使得 II/VI 族比例远远小于 1(约 1 : 3000)。

[0050] 由透射光谱测量表明薄膜的吸收边位于 250nm 附近。对薄膜的结晶质量进行双晶 X 射线衍射测量,结果表明 MgZnO 薄膜为立方 (200) 取向,无其他衍射峰出现; ϕ 扫描为 4 个尖锐衍射峰,间隔恰好为 90° 。表明所得的立方相 MgZnO 为单晶薄膜。