

薄膜厚度对射频磁控溅射 β -Ga₂O₃ 薄膜光电性能的影响*

李秀华 张敏[†] 杨佳 邢爽 高悦 李亚泽 李思雨 王崇杰[†]

(辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连, 116029)

摘要

本文在室温下利用射频磁控溅射技术在(001)蓝宝石衬底上制备了不同厚度的 β -Ga₂O₃ 薄膜, 随后将其置于氩气气氛中 800℃退火 1h. 利用 XRD、SEM、UV-vis 分光光度计、PL 光致发光光谱仪和 Keithley 4200-SCS 半导体表征系统等考察薄膜厚度对所得氧化镓薄膜相组成、表面形貌、光学性能以及光电探测性能的影响. 结果表明, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜结晶质量提高, 840nm 薄膜最佳, 1050nm 薄膜结晶质量略有降低. 不同厚度 β -Ga₂O₃ 薄膜在波长 200-300nm 日盲区域内均具有明显的紫外光吸收, 禁带宽度随着薄膜厚度的增加而增加. PL 谱中各发光峰峰强随着薄膜厚度的增加而减小, 表明氧空位及其相关缺陷受到抑制. 在 β -Ga₂O₃ 薄膜基础上制备出日盲紫外光电探测器的探测性能(光暗电流比, 响应度, 探测率, 外量子效率)也随薄膜厚度的增加呈先增后减的趋势. 厚度约为 840nm 的 β -Ga₂O₃ 紫外光电探测器, 在 5V 偏压下, 表现出极低的暗电流 (4.9×10^{-12} A), 以及在波长 254nm ($600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) 紫外光照下, 表现出较高的光暗电流比 (3.2×10^5), 较短的响应时间 0.09/0.80s (上升时间)、0.06/0.53s (下降时间), 其响应度、探测率和外量子效率分别为 1.19mA/W、 1.9×10^{11} Jones 和 0.58%, 且其光电流随光功率密度和偏置电压的增加几乎呈现线性增加, 可以用于制作日盲紫外探测器.

关键词: β -Ga₂O₃ 薄膜, 日盲紫外探测器, 薄膜厚度, 光电探测性能

PACS: 85.30.-z, 85.60.Gz, 78.66.-w, 61.82.Fk

基金: 国家自然科学基金(批准号: 51101080), 兴辽英才计划青年拔尖人才项目

(XYLC1807170), 辽宁省百千万人才工程项目和大连市科技创新基金项目(2021JJ13FG97)

资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: m.zhang@live.com, wang_chongjie@163.com

第一作者. E-mail: xiuhuali666@163.com

1 引言

氧化镓具有超宽的禁带宽度 (4.9 eV), 较高的临界电场强度 (8MV/cm) 和突出的热稳定性、化学稳定性^[1], 在日盲紫外光电探测器、各种传感器以及高功

率电子器件等领域具有广阔的应用前景。1952 年人们就已发现氧化镓的 5 种结晶形态, 分别是 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε , 其中物化性质最为稳定的就是 β -Ga₂O₃, 其次就是 ε -Ga₂O₃、 α -Ga₂O₃^{[2][3]}。 β -Ga₂O₃ 薄膜在可见光区域 (波长 400-800nm) 具有较高的光学透过率^[4] (大于 80%), 在深紫外区域 (波长 200-300nm) 具有优异的光吸收特性, 因此广泛用于制备深紫外区域工作的光电器件^{[5][6]}, 是理想的日盲紫外探测器材料。

目前, 制备氧化镓薄膜的方法很多, 如磁控溅射法, 分子束外延, 脉冲激光沉积法和金属有机化学气相沉积法等等。Shun Han^[7]等人通过射频磁控溅射技术在室温下熔凝石英上沉积了非晶 Ga₂O₃ 薄膜, 并制备了高性能的 MSM 日盲紫外光电探测器, 在 0.5Pa (氩气气压) 下制备的 Ga₂O₃ 紫外探测器, 在 240nm 紫外光和 25V 偏置电压下, 器件的最大响应度为 436.3A/W。在 1.2Pa 下制备的器件具有较低的暗电流 (4.9nA) 和较高的光暗电流比 (107314.4)。证明了室温制造的非晶 Ga₂O₃ 探测器可以在非常嘈杂的环境下快速的检测到微弱的紫外信号。Guo^[8]等人应用分子束外延技术在蓝宝石衬底上沉积了 β -Ga₂O₃ 薄膜, 通过优化生长参数后, 得到了 (-201) 取向的 β -Ga₂O₃ 薄膜, 紫外-可见光吸收光谱结果显示其具有优异的日盲紫外特性, 带隙宽度达 5.02eV, 并制造了 MSM 型氧化镓紫外光电探测器, 器件在 10V 偏压下、波长为 254nm 的光照下, 具有明显的光电响应。Shen^[9]等人利用脉冲激光沉积技术在蓝宝石衬底上通过改变烧蚀激光发射次数生长出不同厚度的 β -Ga₂O₃ 薄膜, 发现随着激光发射次数的增加, 薄膜取向逐渐从 (-201) 变为 (-201)/(400), 薄膜质量逐渐改善, 激光发射次数为 2000 时, 制备的 β -Ga₂O₃ 紫外光电探测器具有较高的光暗电流比 (6.04×10^4) 以及较快的响应时间 (上升时间: 0.32ms, 下降时间: 142ms)。Yang^[10]等人利用脉冲激

光沉积法在蓝宝石衬底上制备了 Ga_2O_3 薄膜，并且通过 X 射线衍射、光学透射率和光谱椭圆法探究了一系列不同厚度和不同生长温度的 Ga_2O_3 薄膜的结晶质量，发现厚度对薄膜的结晶质量的影响程度明显大于生长温度，且较高的生长温度以及较厚的厚度可以提高薄膜的晶体质量。Zhang^[11]等人通过脉冲激光沉积法在蓝宝石衬底上制备了不同厚度（90-354nm）的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜，发现随着薄膜厚度的增加，薄膜的晶粒尺寸和表面粗糙度都增加，并且基于薄膜制备了一系列的紫外光电探测器，器件在紫外光照射下具有较低的暗电流（100fA）和较高的光暗电流比（ $\sim 10^8$ ），光响应时间达到 ~ 4 ms。An^[12]等人通过射频磁控溅射技术在蓝宝石衬底上制备了不同厚度的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜，XRD 结果显示沉积的薄膜取向为（-201）。并利用各种厚度薄膜制备出 MSM 紫外光电探测器，发现约 200nm 厚的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜光电探测器具有较低的暗电流约 10^{-10}A ，更快的上升时间（1.0/1.4s）和下降时间（1.2/1.3s）。虽然已经有国内外研究学者考察了薄膜厚度对氧化镓薄膜的相组成、微观结构和光电性能等方面的影响，但由于各研究的制备方法不同，得到的规律和结论也各有不同，因此这方面仍需要更多深入而系统的研究。

由于薄膜厚度是影响氧化镓薄膜的结晶质量及其紫外光电探测器件性能的敏感参数，另一方面，射频磁控溅射具有生长速度快，工艺简单，易于大面积溅射生长的优点，因此本文利用射频磁控溅射方法在蓝宝石衬底上制备了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜，通过控制沉积时间得到不同厚度的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜，考察薄膜厚度对氧化镓薄膜的相组成、表面形貌和光学性能的影响。并在所制备 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜上沉积 Pt 叉指电极进而制成肖特基结构的光电探测器件，深入讨论了薄膜厚度对器件的紫外光电探测性能的影响。

2 实验

使用 JCP-350M2 型高真空多靶磁控溅射镀膜机在 (001) 蓝宝石衬底上溅射沉积氧化镓薄膜, 靶材为氧化镓陶瓷块体靶材 (纯度 99.99%). 全程使用射频源进行溅射, 将沉积室抽至背底真空约 1×10^{-4} Pa, 通入高纯氩气 (流量为 20sccm). 启动射频溅射电源, 保持工作气压 0.5Pa, 工作温度为 27°C, 溅射功率为 50W, 首先预溅射 10min, 以去除氧化镓陶瓷靶材表面的污染物, 然后打开挡板开始沉积, 设置沉积时间分别为 10min、20min、30min、40min 和 50min 得到溅射好的样品, 再使用高温管式水平加热电阻炉将五种样品在氩气氛围下 800°C 退火 1h.

利用 Panalytical Empyren X 射线衍射仪测定所得薄膜的相组成, (测试条件: Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.1541\text{nm}$, 常规 θ - 2θ 方式, 测试角度范围: 10° - 80°). 利用 Zeiss Sigma500 场发射扫描电子显微镜观察薄膜的表面和断面形貌. 利用 UV-4501S UV-vis 分光光度计测试薄膜的吸光系数. 样品的光致发光谱(PL)采用 IK Series He-Cd 激光器(325 nm) 作为激发光源进行测量, 利用 Keithley 4200-SCS 半导体表征系统测试所制备光电探测器件的光电性能.

3 结果与讨论

3.1 薄膜断面与表面形貌

图 1 (a) 为沉积时间 40min 所得样品的断面 SEM 图像, 可以清晰的看到, 所得 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜与蓝宝石衬底结合良好, 并且界面清晰, 利用扫描电镜测得 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜厚度约为 840nm. 通过相同的方法, 我们测量得到所制备的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的厚度, 列于表 1.

表 1 β -Ga₂O₃ 薄膜的厚度
Table 1 Thickness of β -Ga₂O₃ film

沉积时间, <i>min</i>	10	20	30	40	50
薄膜厚度, <i>nm</i>	~210	~420	~630	~840	~1050

图 1 (b-d) 为不同厚度 β -Ga₂O₃ 薄膜的表面形貌图, 可以看出, 不同厚度的薄膜均呈颗粒状, 根据扫描电镜的成像原理可以知道, 薄膜样品表面图像的衬度差别代表样品表面高低程度的不同, 在厚度约 840nm 时, 晶粒尺寸变大 (晶粒尺寸具体数据见 XRD 结果分析), 晶粒也更加清晰, 薄膜的结晶质量逐渐变好, 当薄膜厚度增加到约 1050nm 时, 薄膜的表面出现裂纹且颗粒尺寸没有持续增大, 结晶质量变差.

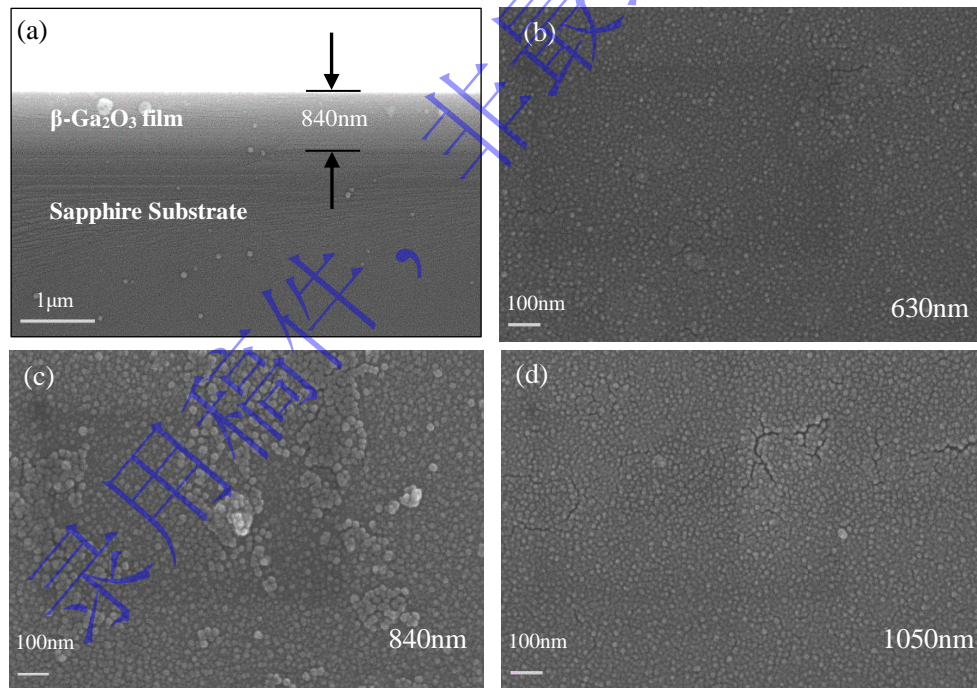


图 1 β -Ga₂O₃ 薄膜的 SEM 图像, 断面 (a) 和表面形貌 (b,c,d)

Fig.1 SEM images of the β -Ga₂O₃ films, cross-section (a) morphology and surface morphology (b, c, d)

3.2 XRD

图 2 为不同厚度 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的 XRD 图. 可以看出, 当样品厚度为 $\sim 210\text{nm}$ 、 $\sim 420\text{nm}$ 时, XRD 图谱中除了蓝宝石衬底的衍射峰, 无其他明显的衍射峰, 说明所得氧化镓薄膜呈现非晶特性, 这可能是由于溅射初期氧化镓与蓝宝石衬底晶格常数失配导致的. 当薄膜厚度增大至 $\sim 630\text{nm}$ 时, 在 24.01° 出现了明显的衍射峰, 这是对应于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (012) 晶面的衍射峰, 说明此时氧化镓薄膜已结晶为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相, 结晶质量有所提高. 当厚度继续增加至 $\sim 840\text{nm}$ 时, (012) 晶面衍射峰峰强明显增强的同时, 还在 18.94° 、 38.39° 、 39.12° 和 59.19° 分别出现了明显的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相 (-201)、(-402)、(-311) 和 (-603) 晶面衍射峰, 说明此条件下所得氧化镓薄膜已经明显结晶为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 相, 晶粒取向以 (-201) 晶面族为主, 同时存在 (-311) 和 (012) 多个晶面随机生长的多晶形式. 当薄膜厚度继续增大至 $\sim 1050\text{nm}$ 时, 此时氧化镓薄膜的 XRD 图谱中出现的 (-201)、(012)、(-402)、(-311) 和 (-603) 晶面衍射峰的峰强比 $\sim 840\text{nm}$ 的有所减弱, 说明氧化镓薄膜结晶质量有所下降, 或者晶粒取向变得更平均. 我们从 XRD 数据中提取了 (-201) 晶面族的衍射峰的半高宽, 随着薄膜厚度的增加, 衍射峰 (-201) 的半高宽由 0.763° 变为 0.812° , (-402) 的半高宽由 0.081° 变为 0.095° , (-603) 的半高宽由 1.102° 变为 1.215° , 说明了当薄膜厚度从 $\sim 840\text{nm}$ 增大至 $\sim 1050\text{nm}$ 时, $\sim 1050\text{nm}$ 厚的薄膜的结晶度要比 $\sim 840\text{nm}$ 的低, 而 (-201) 晶面族的半高宽的变化也反映了薄膜晶粒尺寸的变化, 由谢乐公式可知, 半高宽变大则晶粒尺寸变小. 谢乐公式如式 (1) 所示

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中, D 为晶粒尺寸, K 为常数 (常取 0.89), λ 为 X 射线波长, β 为衍射峰半高

宽, θ 为衍射角. 计算可知, $\sim 840\text{nm}$ 和 $\sim 1050\text{nm}$ 厚薄膜的 (-201) 晶面族的平均晶粒尺寸分别为 40.47nm 、 34.96nm . 得出 $\sim 840\text{nm}$ 的薄膜的晶粒尺寸要比 $\sim 1050\text{nm}$ 的大. 这与 SEM 观察结果一致. 总之, 所得 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的结晶质量随着薄膜厚度的增加逐渐改善, 厚度为 $\sim 840\text{nm}$ 的薄膜结晶度最高, 厚度继续增大至 1050nm 后, 结晶度略有下降.

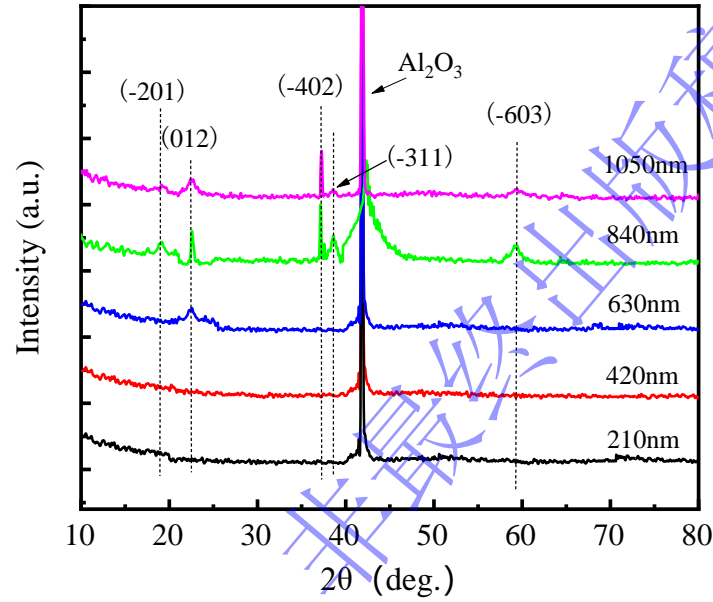


图 2 不同厚度 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films with different thicknesses

3.3 光学性能

众所周知, 光吸收的测量对于判定薄膜的吸收系数、光学带隙等光学参数有着非常重要的作用. 图 3 (a) 是在氩气 800°C 下退火后, 不同厚度 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱. 我们可以看到, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜在波长 $200\sim 300\text{nm}$ 日盲区域内具有明显的紫外光吸收, 出现了陡峭的光学吸收边^{[13][14]}. 因为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 是典型的直接带隙半导体材料, 光学带隙与吸收系数之间满足以下关系式 (2):

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

其中, α 是吸收系数, 由下面的式 (3) 得到:

$$\alpha = \frac{1}{d} \times \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

$h\nu$ 是光子能量, B 是常量, E_g 是光学带隙, d 为薄膜厚度, T 为薄膜的透过率. 分别以 $h\nu$ 和 α^2 为横纵坐标拟合曲线, 当纵坐标 α^2 的值为 0 时, 曲线的切线与横轴的截距就是薄膜的禁带宽度值^{[15][16]}. 图 3 (b) 为 β -Ga₂O₃ 薄膜 α^2 随 $h\nu$ 的变化曲线. 在薄膜厚度约 210~1050nm 范围内, 所有样品的 E_g 都在 4.56-4.84eV 之间, 且随着薄膜厚度的增加, 薄膜的禁带宽度几乎呈线性增加, 如图 3(c) 所示. 薄膜厚度增加会导致晶格应变程度减小, 且使薄膜缺陷减少, 导致禁带宽度增加. 以上现象表明对于波长为 254nm(能量约为 4.88eV)的紫外光照射, 所制备的 Ga₂O₃ 薄膜都会发生本征吸收, 说明所得 β -Ga₂O₃ 薄膜可以用来制作紫外光电探测器.

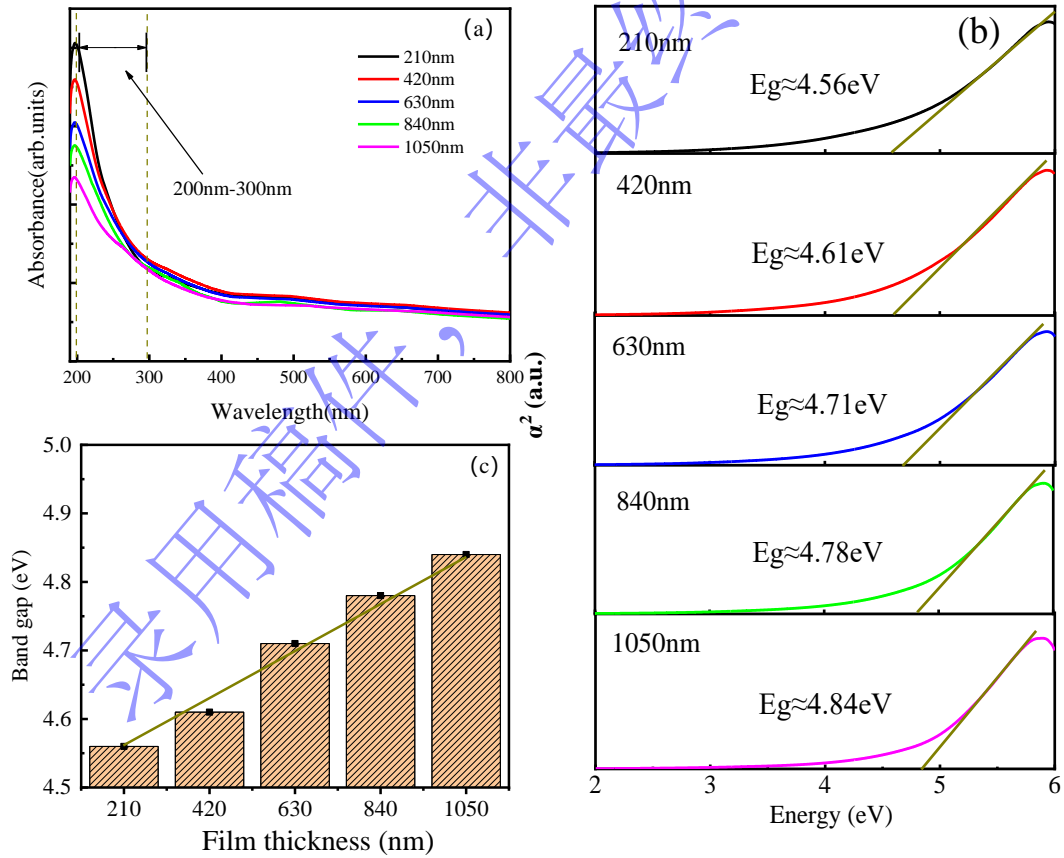


图 3 (a) 不同厚度 β -Ga₂O₃ 薄膜的 UV-vis 吸收光谱; (b) β -Ga₂O₃ 薄膜 α^2 随 $h\nu$ 的变化曲线; (c) 不同厚度 β -Ga₂O₃ 薄膜的光学带隙(E_g)图

Fig.3 (a) UV-vis absorption spectra of β -Ga₂O₃ thin films with different thicknesses, (b) the plot of absorption coefficient vs. photon energy of the β -Ga₂O₃ films, (c) the dependence of optical band gap (E_g) on thickness of the β -Ga₂O₃ films

3.4 光致发光谱

光致发光谱（PL 谱）的测试对于探究薄膜厚度对薄膜缺陷的影响具有重要意义。图 4(a)显示了不同厚度的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的光致发光光谱。在波长为 325nm 的光源激发下，所有的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜都显示出在 350-600nm 波长范围内的很宽的紫外-绿光发光峰，所有的 PL 谱具有相似的线型，发光峰的强度随着薄膜厚度的增加而减小。为探究薄膜的缺陷来源，我们对 PL 谱进行了分峰处理，图 4(b)显示了薄膜厚度为~840nm 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的 PL 高斯拟合峰（Gauss fit peaks），4 个以~378、~415、~456 和~511nm 为中心的高斯拟合峰可以在图中直观地观察到。图 4(c-f)分别显示了~378、~415、~456 和~511nm 峰位的不同厚度薄膜的 PL 拟合峰，我们发现，随着薄膜厚度的增加，不同峰位的峰强都随薄膜厚度的增加而减小。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的光致发光源自于施主能级与受主能级之间的电子跃迁。325nm 光源可以将电子从价带激发到导带，导带中的电子可以自由的移动并最终到达施主能级，施主能级中的电子与受主能级中的空穴复合产生紫外-绿光^{[17][18]}。对于未掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜，其在 350-600nm 波长范围内的紫外-绿光发光峰大部分归因于氧空位，镓空位和镓-氧空位对。我们将以~378(3.28eV)、~415(2.99 eV)、~456(2.72 eV) 和~511 nm (2.43 eV) nm 为中心的 PL 峰分别命名为 M1、M2、M3 和 M4。计算能级差结果如下：

$$h\nu_{M1} - h\nu_{M3} \approx 0.56 \text{ eV} \quad (1)$$

$$h\nu_{M2} - h\nu_{M4} \approx 0.56 \text{ eV} \quad (2)$$

$$h\nu_{M1} - h\nu_{M2} \approx 0.29 \text{ eV} \quad (3)$$

$$h\nu_{M3} - h\nu_{M4} \approx 0.29 \text{ eV} \quad (4) .$$

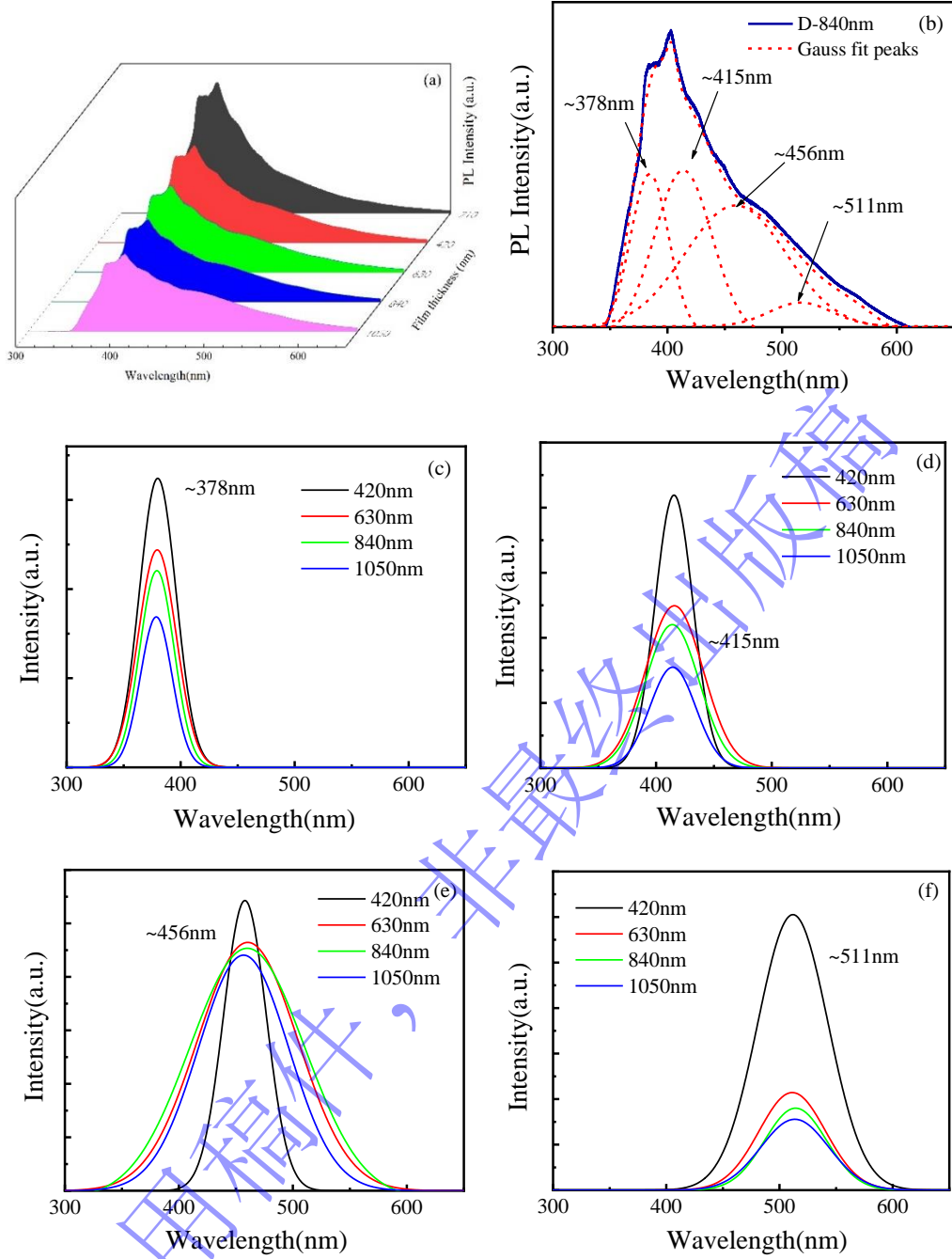


图4 (a) 不同薄膜厚度的 β - Ga_2O_3 薄膜的 PL 光谱; (b) 薄膜厚度为~840nm 的 Ga_2O_3 薄膜的 PL 高斯拟合峰; (c-f) 分别显示了不同厚度 Ga_2O_3 薄膜在~378、~415、~456 和~511nm 波长处的 PL 拟合峰

Fig. 4 (a) PL spectrum of the β - Ga_2O_3 films with different thicknesses, (b) PL Gaussian fitting peak of the β - Ga_2O_3 film with a thickness of ~840nm, (c-f) respectively shows the PL fitting peaks at ~378, ~415, ~456 and ~511nm of the β - Ga_2O_3 films

可以确定, 结果 (1) (2) 对应于由氧空位形成的两个施主能级之间的能级差 ($\Delta E_1 \approx 0.56 \text{ eV}$)^[19]. 据报道, β - Ga_2O_3 蓝色 (440-480nm) 的 PL 峰来源于由在氧空位形成的施主能级上的电子与在镓空位与镓-氧空位形成的受主能级上的空

穴的复合^{[20][21]}。紫外发光（378nm）是源于跃迁到导带的电子和空穴通过自行捕获机制复合产生紫外光子^{[22][23]}。随着薄膜厚度的增加，紫外、紫色、蓝色发光峰都大幅度减弱，氧空位相关缺陷（ $V_O, V_{Ga}-V_O$ ）得到抑制。薄膜厚度增加，薄膜的杂质和缺陷中心减少，被施主、受主或其他陷阱中心束缚住的激子辐射复合的几率减少，由于其PL发光强度与杂质和缺陷中心数量呈正比关系，因此PL峰随着薄膜厚度的增加而降低。

3.5 光电探测性能

我们先用掩模板确定肖特基接触区域的叉指图形，利用离子溅射仪在制备好的薄膜上溅射一层叉指形状铂层作为电极，从而形成肖特基接触，器件结构如图5(a)所示。用此方法，基于不同厚度 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜（~210nm、~420nm、~630nm、~840nm、~1050nm）制备了五个 MSM 紫外光电探测器，分别记为器件 A、B、C、D 和 E。用于构建光电探测器的未掺杂半导体层通常都会表现出非线性光响应行为，这种现象可以解释为由带隙中的复合态中心引起的载流子复合，因此，探究随着时间的推移紫外灯打开和关闭的光响应就变得尤为重要^[24]。图 5（b）显示了器件 A-E 的 $I-t$ 图。在波长 254nm（光功率密度 $600\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）紫外光照射、5V 偏压下，可以看出五个器件均具有优异的重复性和稳定性（与其他器件相比，由于 A 器件具有较低的暗电流（~0.36pA）以及光电流（~6pA），所以在此图中效果不明显）。从图 5（b）中可以发现，所有器件都具有极低的暗电流，光电流随着薄膜厚度的增加呈先增加后减小的趋势，厚度为~420nm（B 器件）的光电流为 11nA，C 器件的光电流增大了 1 倍，达 22nA，D 器件的光电流继续增大，至 29nA，E 器件的光电流有轻微下降，至 27nA，可见薄膜厚度~840nm（D 器件）的光电响应性能最好。薄膜厚度不断增加，一定程度上拓宽了耗尽层的宽度，提高了光

吸收效率，加大了对载流子的收集，因此随着薄膜厚度的增加，光电流也呈增加趋势。在薄膜厚度达到~1050nm 时，光电流的微小下降可能是因为耗尽层过宽导致暗电流增大，影响了器件的灵敏度，导致光电流的突然变小。

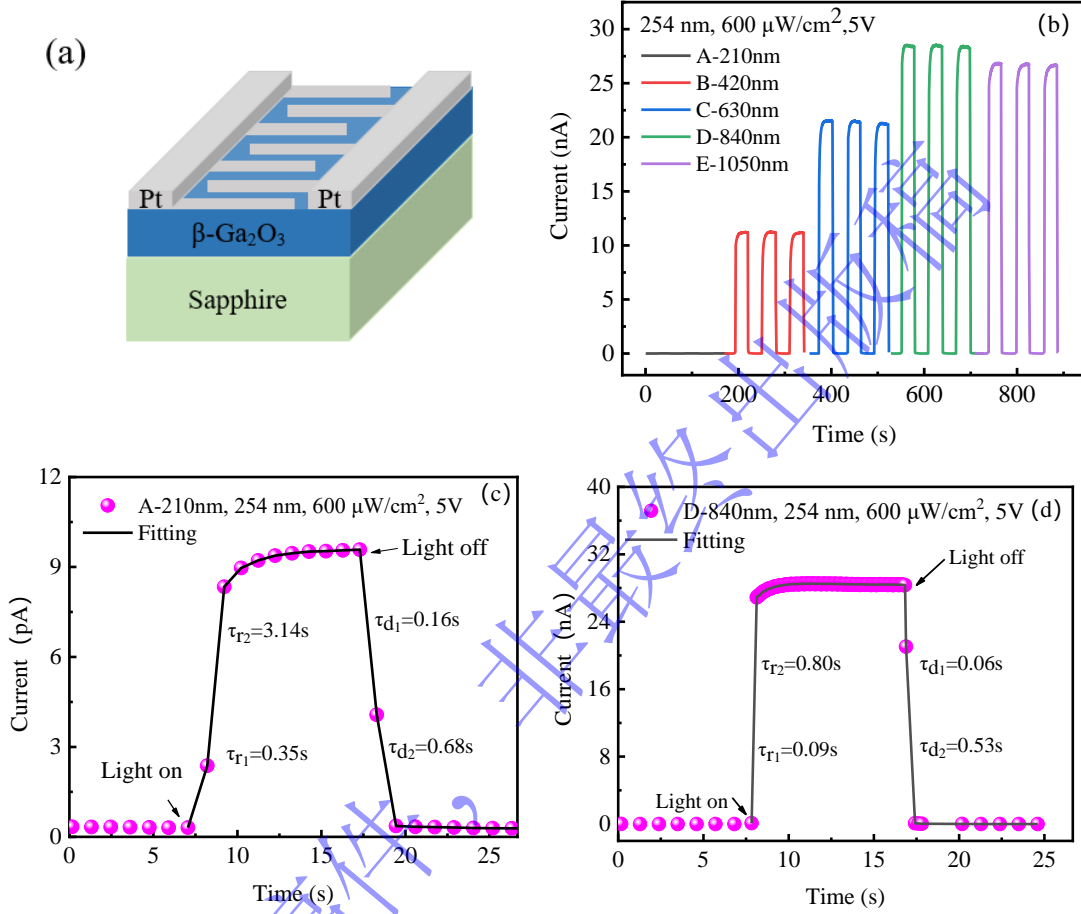


图 5 (a) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 紫外光电探测器层结构示意图; (b) 不同薄膜厚度 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 器件的 I-t 图; (c-d) A 和 D 器件瞬态响应曲线的局部放大图

Fig.5 (a) Schematic diagram of the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ultraviolet photodetector layer structure, (b) I-t curves of the devices based on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ films with different thicknesses, (c-d) Magnification diagrams of the transient response curves of the device A and D

为了分析制备出来器件的性能，我们将不同薄膜厚度的氧化镓紫外光电探测器的光电响应时间整合汇总，如表 2 所示。图 5 (c-d) 给出了 A、D 器件 254nm 光照下瞬态响应曲线的局部放大图和双指数弛豫方程拟合曲线，拟合方程如下：

$$I = I_0 + Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2} \quad (4)$$

其中， I_0 为稳态电流，A, B 为常数，t 为时间， τ_1 和 τ_2 为弛豫时间常数，上部

分和下降部分的弛豫时间常数分别记为 τ_r 和 τ_d ，可以看到弛豫方程拟合曲线与瞬态响应特性曲线拟合度很高。由表 2 可以看出，所有器件整体表现出响应速度快，器件的上升时间 τ_r 和下降时间 τ_d 均随着薄膜厚度的增加呈现减小的趋势，且下降时间 τ_d 达毫秒级别。由于薄膜制备完成后又进行了退火，退火使薄膜内部的载流子陷阱变少，光生载流子主要来源于价带和导带之间的电子跃迁，而陷阱中心的捕获和释放载流子过程作用较小^[8]，因此所有器件的响应速度较快。

表 2 不同器件的光响应时间汇总表

Table 2. Summary table of photo-response time of the device A to E

器件名	A	B	C	D	E
上升时间 τ_{r1}/τ_{r2} , s	0.35/3.14	0.21/2.57	0.15/1.69	0.09/0.80	0.07/0.69
下降时间 τ_{d1}/τ_{d2} , s	0.16/0.68	0.13/0.61	0.09/0.58	0.06/0.53	0.05/0.48

为了进一步探究各器件的光电响应性能，我们还整理并计算出光暗电流比 ($(I_{\text{Photo}} - I_{\text{Dark}}) / I_{\text{Dark}}$)，光响应度(Responsivity, R)，探测率^[25] (Detectivity, D^*) 和外量子效率 (External Quantum Efficiency, EQE) 来对比不同器件的性能好坏^[26]。图 6 为不同器件的 I-V 曲线图以及光暗电流对数坐标图。图 6 (a) (c) (e) 分别为 A、D、E 器件的 I-V 曲线，可以发现在不同光功率密度下，光电流均随正负偏压逐渐上升。同时，在插图中可以发现 A、D、E 器件的暗电流与电压的关系均呈现非严格的线性关系，说明薄膜与铂电极界面处存在肖特基势垒，因此确定 A、D、E 器件的薄膜与铂电极之间均形成了良好的肖特基接触。图 6 (b) (d) (f) 显示了光暗电流对数坐标图，黑暗条件下，5V 偏压时，A、D、E 器件都具有极低的暗电流，说明制备的器件具有较高的信噪比，而在 254nm 紫外光照射下，同偏压条件下，各器件均有光响应，随着薄膜厚度的增加，器件的光暗电流比也随之先增加后减小，~840nm 厚 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜制备的 D 器件的 PDCR 高

达 3.2×10^5 ，比器件 A 高出 5 个数量级，器件 E 的 PDCR 有所下降，但仍高达 2.9×10^5 。高的光暗电流比说明了器件灵敏度较高，在光电探测器方面具有较大的应用潜能，可以在嘈杂的背景下，快速有效的检测到微弱的信号。

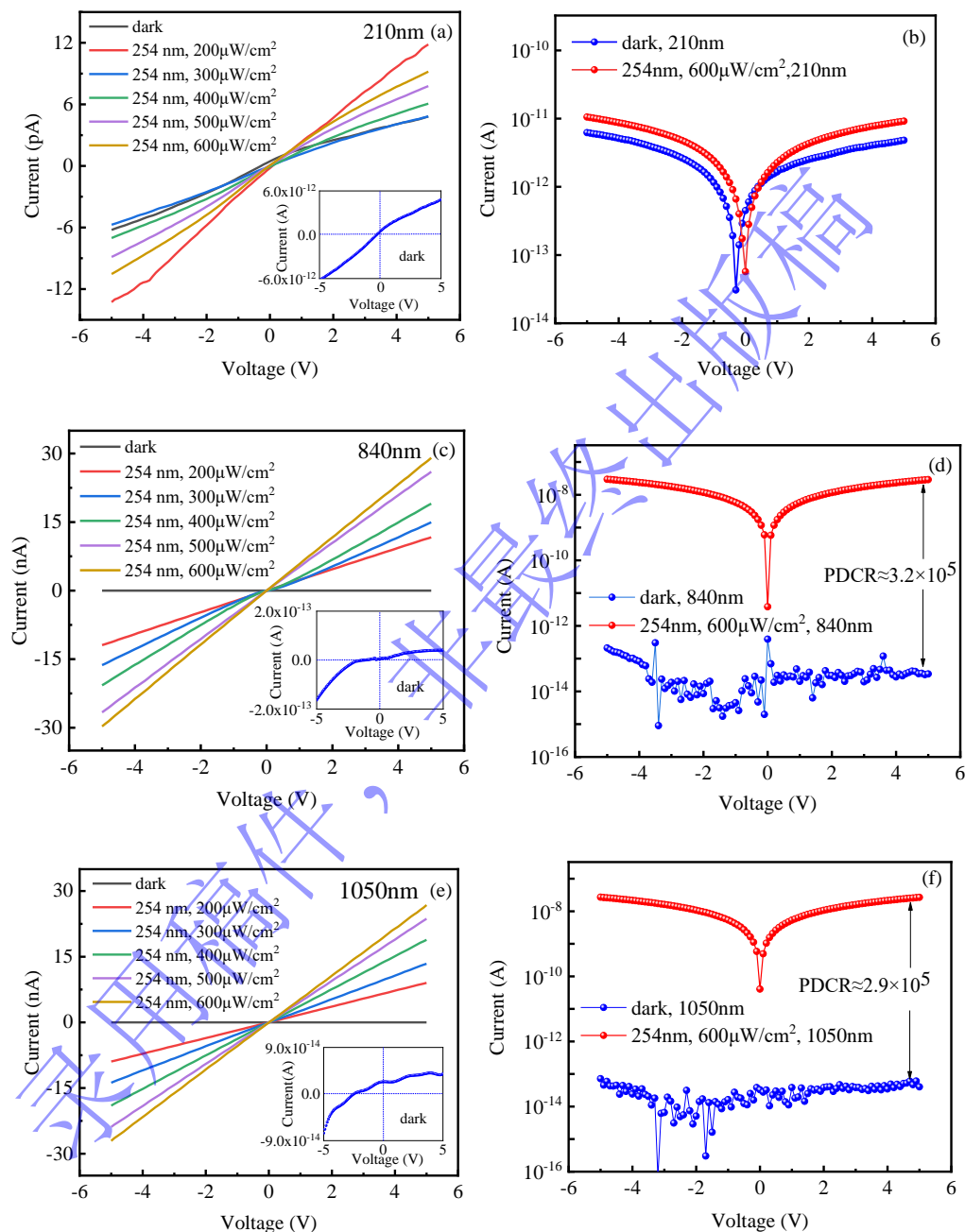


图 6 (a) (c) (e) 为不同器件的 I-V 曲线，其中插图为暗电流与电压关系的放大图，(b) (d) (f) 为不同器件的光暗电流对数坐标图

Fig.6 (a), (c) and (e) show the I-V curves of device A, D and E, respectively. The insets are the enlarged view of the relationship between dark current and voltage. (b), (d) and (f) are the logarithmic graphs of photo and dark current of device A, D and E, respectively.

响应度 R 是衡量光电探测器灵敏度的另一个指标，被定义为：

$$R = \frac{(I_p - I_d)}{P_\lambda S} \quad (5)$$

其中 I_p 是光电流， I_d 是暗电流， P_λ 是光功率密度， S 是有效光照面积（本实验中 $S \approx 0.04 \text{ cm}^2$ ）。响应度与外量子效率（EQE）成正比，EQE 是衡量每个入射光子产生电子空穴对数量的量度，被定义为：

$$\text{EQE} = \frac{hcR}{q\lambda} \quad (6)$$

式中， h 为普朗克常数， c 为光速， q 为 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ， λ 为入射光波长（254nm）。探测率作为探测器探测最小光信号的能力的指标，通常用符号 D^* 表示，被定义为：

$$D^* = \frac{R_\lambda}{\sqrt{2qJ_d}} \quad (7)$$

其中， R_λ 为响应度， J_d 为暗电流密度， q 为 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ^{[27][28]}。如图 7（a）所示，是不同厚度的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 紫外光电探测器在 5V 偏置电压下，紫外光功率密度为 $600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的条件下的响应度曲线，可以看到，响应度随着薄膜厚度的增加，先增加后减小。图 7（b）是与图 7（a）同等条件下的探测率（ D^* ）曲线与外量子效率（EQE）曲线，可以看到， D^* 与 EQE 都随薄膜厚度的增加先增加后减小，与响应度的变化规律几乎一致。D 器件的响应度 R 、探测率 D^* 和外量子效率 EQE 分别为 1.19 mA/W 、 $1.9 \times 10^{11} \text{ Jones}$ 和 0.58%。相比之下，D 器件的光暗电流比和响应度比较高说明器件的灵敏度比较高，其高探测率也说明了器件适用于微弱紫外光的探测。所有器件的较低的外量子效率说明了当光子入射到器件表面时，所能收集到的形成电流的电子较少，因此在将来实验中可以以此为突破点进行探究，进一步提高器件收集电子的能力从而提高器件的响应度以及探测率。

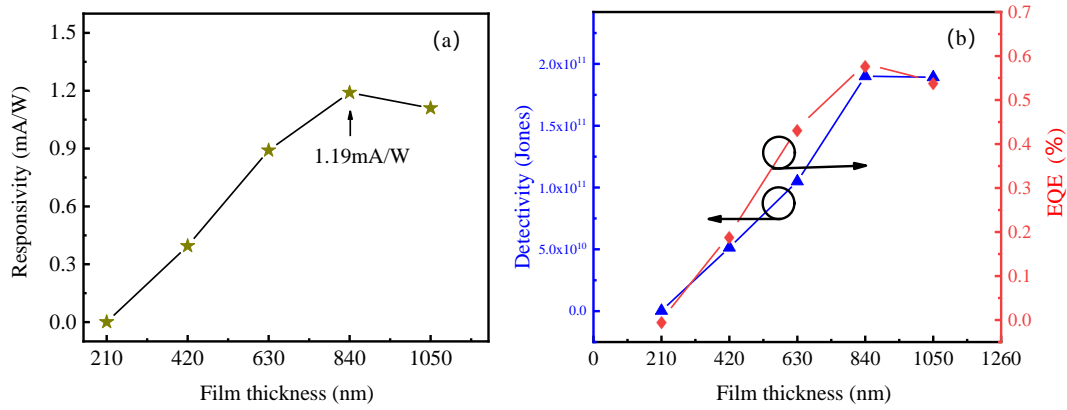


图7 器件的薄膜厚度与响应度 R 关系曲线 (a) 以及与探测率 D^* 、EQE 关系曲线 (b)
Fig.7 (a) shows the relationship curve between the responsivity(R) and film thickness. (b) shows the relationship curve between the D^* & EQE and film thickness.

以上我们初步探明器件 D 的光电响应性能最佳，我们对其进行更多的性能测试。图 8 (a) 为 5V 偏压下，不同光功率密度(波长 254nm)紫外光照下 D 器件的 I-t 图，可以发现，随着光功率密度的增加，D 器件的光电流随之增加，且光电流随光功率密度的增加几乎呈现线性增加（如图 8(c)），表明给予器件更大的光功率密度的照射，会产生更多的电子和空穴，从而可以获得更大的光电流^[29-32]。如图 8 (b) 为在波长 254nm ($600\mu\text{W}/\text{cm}^2$) 紫外光照射下，器件在不同偏置电压下的 I-t 图，随着电压的增大，光电流随之增大，且光电流随外加电压的增加（1 到 5V）几乎呈现线性增加，如图 8 (d) 所示，表明更大的电压可以提供更多的漂移能量，用于将电子从半导体层驱动到电极，也同样可以获得更大的光电流。光电流随光功率密度以及外加电压变化的规律也说明了我们制备的器件可以在线性动态区域内工作，并且具有可量化的特点^[29-31]。为了评估本工作中制备出的紫外光电探测器的性能，表 3 对比了国内外各类 Ga_2O_3 薄膜紫外光电探测器的主要性能指标。相比之下，本工作中的日盲紫外光电探测器表现出的暗电流、响应时间、光暗电流比、响应度等性能指标均居中上水平。因此，通过改变薄膜厚度来实现更快响应的紫外光电探测器也是一种非常有效的

途径。

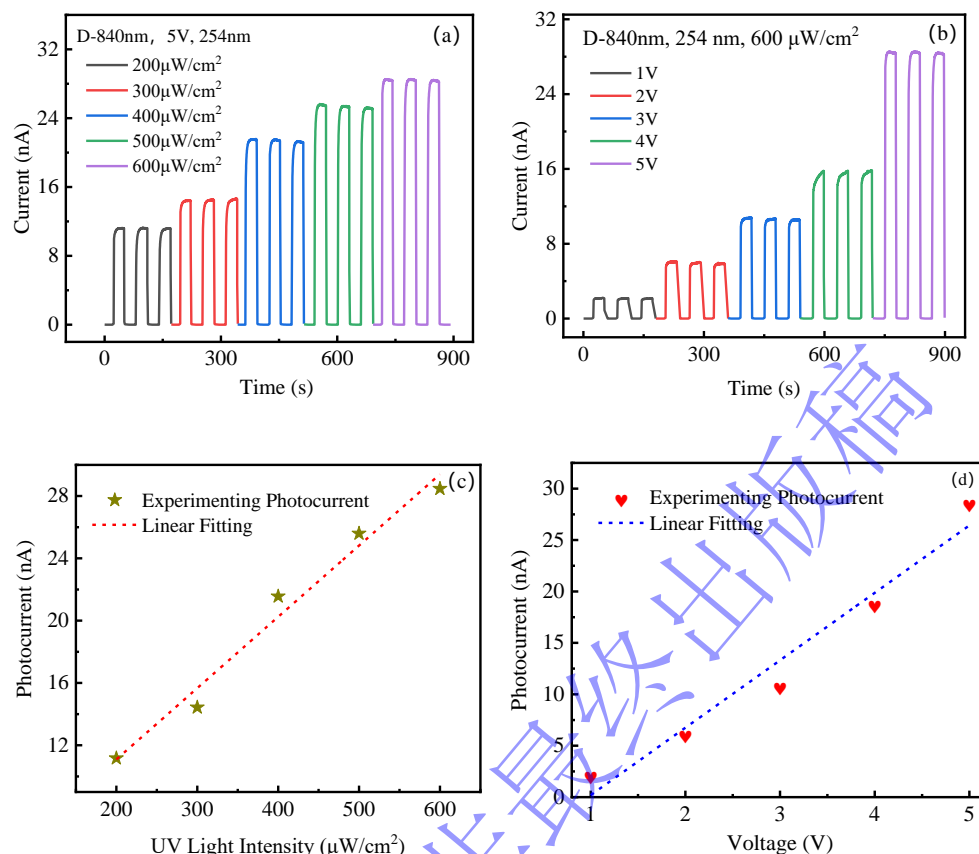


图 8 (a) D 器件在不同光功率密度光照下 I-t 图；(b) D 器件在不同偏压下的 I-t 图；(c) 光电流与光功率密度的关系；(d) 光电流与外加偏压的关系

Fig.8 I-t graph of D device under the illumination with different power densities (a), I-t graph of D device under different bias voltages (b), the relationship between photocurrent and optical power density (c), the relationship between photocurrent and applied bias voltage (d).

表 3 国内外 Ga_2O_3 薄膜基光电探测器的主要性能指标对比

Table 3 Comparison of the representative photoresponse metrics of the photodetectors based on Ga_2O_3 films

Samples	Growth	Bias (V)	I_{dark} (nA)	τ_r (s)	τ_d (s)	PDCR	R (A/W)	Ref.
β -Ga ₂ O ₃	Sputtering	10	0.11	0.31/1.52	0.05/0.91	$>10^3$	-	[33]
β -Ga ₂ O ₃	MOCVD	10	34	0.48	0.18	$\sim 10^4$	26.1	[34]
β -Ga ₂ O ₃	Sputtering	5	0.1	1.0/1.4	1.2/1.3	-	-	[12]
Ga ₂ O ₃	PLD	20	~ 0.0001	0.004	0.104	$\sim 10^8$	0.0003	[11]
β -Ga ₂ O ₃	PLD	10	~ 1.2	0.59/2.4	0.15/1.6	$\sim 10^3$	0.74	[35]
α -Ga ₂ O ₃	Sputtering	10	0.3386	0.41/2.04	0.02/0.35	-	70.26	[36]
α/β -Ga ₂ O ₃	Sol-gel	15	0.125	0.04/0.87	0.02/1.00	$\sim 1.7 \times 10^3$	0.0177	[37]
β -Ga ₂ O ₃	Sputtering	10	0.56	0.51/3.04	0.07/0.08	-	0.028	[16]
β -Ga ₂ O ₃	Sputtering	5	~ 0.0049	0.09/0.80	0.06/0.53	$\sim 3.2 \times 10^5$	0.00119	This work

4 结论

本文利用射频磁控溅射技术在蓝宝石衬底上制备了 β -Ga₂O₃ 氧化镓薄膜，随着薄膜厚度的增加，薄膜结晶质量提高，~840nm 厚度的氧化镓薄膜的结晶质量最好，厚度继续增大至~1050nm，薄膜结晶质量略有降低。不同厚度的 β -Ga₂O₃ 薄膜在波长 200~300nm 日盲区域内均具有明显的紫外光吸收，出现了陡峭的光学吸收边，随着薄膜厚度的增加，薄膜的禁带宽度也随之增加。不同厚度的 β -Ga₂O₃ 薄膜 PL 谱均显示出在 350-600nm 波长范围内有很宽的紫外-绿光发光峰，且各发光峰的峰强随着薄膜厚度的增加而减小。器件的光电探测性能（光暗电流比，响应度，探测率，外量子效率）随薄膜厚度的增加呈先增后减的趋势。其中薄膜厚度为~840nm 制备出的 β -Ga₂O₃ 紫外光电探测器，在 5V 偏压下，表现出极低的暗电流 (4.9×10^{-12} A)，以及在波长 254nm ($600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) 紫外光照下，表现出较高的光暗电流比 (3.2×10^5)，较短的响应时间分别为 0.09/0.80s (上升时间)、0.06/0.53s (下降时间)，其响应度 R、探测率 D* 和外量子效率 EQE 分别为 1.19mA/W、 1.9×10^{11} Jones 和 0.58%，且其光电流随光功率密度和偏置电压的增加几乎呈现线性增加，因此用本文方法得到的~840nm 厚度 β -Ga₂O₃ 薄膜制备的探测器具有较高的灵敏度和紫外探测效率，可用于制备日盲紫外探测器。

参考文献

- [1] Chen H Y, Liu K W, Hu L F, Al-Ghamdi A A, Fang X S 2015 *Mater. Today* **18** 493
- [2] Shi H Z 2018 *M.S. Dissertation* (Zhejiang: Zhejiang Sci-Tech University) (in Chinese) [时浩泽 2018 硕士学位论文 (浙江: 浙江理工大学)]

- [3] Guo D Y, Li P G, Chen Z W, Wu Z P, Tang W H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 078501
(in Chinese) [郭道友, 李培刚, 陈政委, 吴真平, 唐为华 2019 物理学报 **68** 078501]
- [4] Ma H L, Su Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 116701 (in Chinese) [马海林, 苏庆 2014 物理学报 **63** 116701]
- [5] Chen Y C 2019 *M.S. Dissertation* (Henan: Zhengzhou University) (in Chinese)
[陈彦成 2019 硕士学位论文 (河南: 郑州大学)]
- [6] Cui S J 2018 *M.S. Dissertation* (Beijing: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [崔书娟 2018 硕士学位论文 (北京: 中国科学院大学)]
- [7] Han S, Huang X L, Fang M Z, Zhao W G, Xu S J, Zhu D L, Xu W Y, Fang M, Liu W J, Cao P J, Lu Y M 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 11834
- [8] Guo D Y, Wu Z P, Li P G, An Y H, Liu H, Guo X C, Yan H, Wang G F, Sun C L, Li L H, Tang W H 2014 *Opt. Mater. Express* **4** 1067
- [9] Shen H, Baskaran K, Yin Y N, Tian K, Duan L B, Zhao X R, Tiwari A 2020 *J. Alloys Compd.* **822** 153419
- [10] Yang H, Liu Y, Luo X G, Li Y, Wu D S, He K Y, Feng Z C 2019 *Superlattice. Microst.* **131** 21
- [11] Zhang X Y, Wang L, Wang X D, Chen Y, Shao Q Q, Wu G G, Wang X Y, Lin T, Shen H, Wang J L, Meng X J, Chu J H 2020 *Opt. Express* **28** 4169
- [12] An Y H, Zhi Y S, Cui W, Zhao X L, Wu Z P, Guo D Y, Li P G, Tang W H 2017 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **17** 9091

- [13]Li S W 2021 *M.S. Dissertation* (Fujian: Xiamen University of Technology) (in Chinese) [李世伟 2021 硕士学位论文 (福建: 厦门理工学院)]
- [14]Zheng S W, Fan G H, He M, Zhao L Z 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 057102 (in Chinese) [郑树文, 范广涵, 何苗, 赵灵智 2014 物理学报 **63** 057102]
- [15]Shi Q, Wang Q G, Zhang D, Wang Q L, Li S H, Wang W J, Fan Q L, Zhang J Y 2019 *J. Lumin.* **206** 53
- [16]Zhou S R, Zhang H, Mo H L, Liu H W, Xiong Y Q, Li H L, Kong C Y, Ye L J, Li W J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 178503 (in Chinese) [周树仁, 张红, 莫慧兰, 刘浩文, 熊元强, 李泓霖, 孔春阳, 叶利娟, 李万俊 2021 物理学报 **70** 178503]
- [17]Mi W, Ma J, Luan C N, Xiao H D 2014 *J. Lumin.* **146** 1
- [18]Ma T Y, Li W J, He X W, Hu H, Huang L Y, Zhang H, Xiong Y Q, Li H L, Ye L J, Kong C Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 108102 (in Chinese) [马腾宇, 李万俊, 何先旺, 胡慧, 黄利娟, 张红, 熊元强, 李泓霖, 叶利娟, 孔春阳 2020 物理学报 **69** 108102]
- [19]Yang Y, Zhang P 2010 *Phys. Lett. A* **374** 4169
- [20]Wei J Y, Shi F 2016 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27** 942
- [21]Vanithakumari S C, Nanda K K 2009 *Phosphors. Adv. Mater.* **21** 3581
- [22]Qi Q, Chen H F, Hong Z F, Liu Y Y, Guo L X, Li L J, Lu Q, Jia Y F 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 168101 (in Chinese) [祁祺, 陈海峰, 洪梓凡, 刘英英, 过立新, 李立珺, 陆芹, 贾一凡 2020 物理学报 **69** 168101]
- [23]Liu L L, Li M K, Yu D Q, Zhang J, Zhang H, Qian C, Yang Z 2010 *Appl. Phys. A* **9** 831

- [24]Huan Y W, Sun S M, Gu C J, Ding S J, Yu S Y, Liu W J, Ding S J, Yu H Y, Xia C T, Zhang D W 2018 *Nanoscale Res. Lett.* **13** 246
- [25]Lei T, Lü W M, Lü W X, Cui B Y, Hu R, Shi W H, Zeng Z M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 027801 (in Chinese) [雷挺, 吕伟明, 吕文星, 崔博垚, 胡瑞, 时文华, 曾中明 2021 物理学报 **70** 027801]
- [26]Tak B R, Garg M, Kumar A, Gupta V, Singh R 2019 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **8** Q3149
- [27]Razeghi M, Rogalski A 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7433
- [28]Fang Y, Armin A, Meredith P, Huang J S 2019 *Nature Photon.* **13** 1
- [29]Kaur D, Kumar M 2021 *Adv. Optical Mater.* **9** 2002160
- [30]Liu Z, Zhi Y, Li S, Liu Y, Tang X, Yan Z, Li P, Li X, Guo D, Wu Z, Tang W 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 085105
- [31]Liu Z, Li S, Yan Z, Liu Y, Zhi Y, Wang X, Wu Z, Li P, Tang W 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 5071
- [32]Zhi Y S, Jiang W Y, Liu Z, Liu Y Y, Chu X L, Liu J H, Li S, Yan Z Y, Wang Y H, Li P G, Wu Z P, Tang W H 2021 *Chinese Phys. B* **30** 057301
- [33]Wang J, Ye L J, Wang X, Zhang H, Li L, Kong C, Li W J 2019 *J. Alloys Compd.* **803** 9
- [34]Zhang D, Zheng W, Lin R C, Li T T, Zhang Z J, Huang F 2018 *J. Alloys Compd.* **735** 150
- [35]Tak B R, Garg M, Dewan S, Torres-Castanedo C G, Li K H, Gupta V, Li X H, Singh R 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 144501
- [36]Qian L X, Wu Z H, Zhang Y Y, Lai P T, Liu X Z, Li Y R 2017 *ACS Photonics* **4**

- [37] Yu M, Lv C D, Yu J G, Shen Y M, Yuan L, Hu J C, Zhang S G, Cheng H J, Zhang Y M, Jia R X 2020 *Mater. Today Commun.* **25** 101532

录用稿件，
非最终出版稿

Effect of film thickness on photoelectric properties of β -Ga₂O₃ films by radio frequency magnetron sputtering^{*}

Li Xiu-Hua Zhang Min[†] Yang Jia Xing Shuang Gao Yue Li Ya-Ze Li Si-Yu

Wang Chong-Jie[†]

(School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

Abstract

In this work, β -Ga₂O₃ films with different thicknesses were fabricated on (001) sapphire substrates at room temperature using radio frequency magnetron sputtering technology, then the samples were annealed in an Ar atmosphere at 800°C for 1h. The effect of film thickness on the phase composition, surface morphology, optical property, and photoelectric detection performance were investigated using XRD, SEM, UV-vis spectrophotometer, PL photoluminescence spectrometer, and Keithley 4200-SCS semiconductor characterization system.

The results show that as the film thickness increases, the film crystallinity is improved, films with thickness of 840 nm exhibit best quality, while 1050 nm declines a little. β -Ga₂O₃ films with different thicknesses exhibit obvious ultraviolet light absorption in the solar-blind region with wavelengths of 200-300nm, and the bandgap width increases with the increase of film thickness. All the β -Ga₂O₃ films show a broad UV-green light emission peak in the wavelength range of 350-600nm. As the film thickness increases, the intensity of the emission peaks by ultraviolet, violet, and blue light is greatly reduced, which indicates that oxygen vacancy-related defects (V_O , $V_{Ga}-V_O$) are greatly suppressed with film thickness increasing. Solar-blind ultraviolet photodetectors were fabricated based

on the β -Ga₂O₃ film. Its photoelectric detection performances (the Photo-to-Dark Current Ratio, Responsivity, Detectivity, External Quantum Efficiency) also increase first and then decrease with the increase of film thickness. The β -Ga₂O₃ ultraviolet photodetector prepared by a thin film with a thickness of 840nm exhibits a very low dark current (4.9×10^{-12} A) under a 5V bias voltage and an ultraviolet light with a wavelength of 254nm ($600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$). It exhibits a high photo-to-dark current ratio (3.2×10^5), and a short response time of 0.09/0.80s (rising time), 0.06/0.53s (falling time). Its responsivity (R), detectivity (D*), and the external quantum efficiency (EQE) was 1.19mA/W, 1.9×10^{11} Jones, and 0.58%, respectively. The prepared device has quantifiable characteristics, its photocurrent increases almost linearly with the increase of applied voltage and optical power density, and therefore can work in a linear dynamic region, which indicates that it is very suitable to be used to fabricate solar-blind ultra-violet detectors.

Keywords: β -Ga₂O₃ films, solar-blind UV detector, film thickness, photoelectric detection performance

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51101080), Xingliao Talent Program (XLYC1807170), Liaoning BaiQianWan Talents Program and Dalian Science and Technology Innovation Foundation (2021JJ13FG97).