

# 氧分压对溅射制备氧化镓薄膜结构及光学带隙的影响\*

马海林<sup>1)†</sup> 苏庆<sup>2)</sup>

1) (兰州交通大学, 国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心, 兰州 730070)

2) (兰州大学, 物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2013年11月17日收到; 2014年2月9日收到修改稿)

在不同氧分压  $\eta$  ( $\eta = \text{O}_2/[\text{Ar} + \text{O}_2]$ ) 实验条件下, 通过直流反应溅射制备了氧化镓薄膜, 然后在真空环境下进行高温再结晶热处理. 用紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 研究了氧分压  $\eta$  对光学带隙  $E_g$  的影响. X射线衍射 (XRD) 和共聚焦拉曼散射光谱 (Raman Scattering) 分析显示: 经 900 °C 高温热处理后, 薄膜呈结晶  $\beta$  相氧化镓, 且晶粒尺寸随着氧分压的逐渐增加而变大. 室温下由 UV-Vis 测试薄膜透过率并利用 Tauc 公式计算得到样品的光学带隙  $E_g$  在 4.68—4.85 eV 之间, 且随氧分压  $\eta$  的逐渐增加而变大.

**关键词:** 氧化镓, 光学带隙, 磁控溅射

**PACS:** 67.25.dp, 68.47.Gh, 71.20.Eh

**DOI:** 10.7498/aps.63.116701

## 1 引言

氧化镓 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) 是一种直接宽带隙氧化物半导体材料 ( $E_g = 4.8 \text{ eV}$ )<sup>[1]</sup>, 它有  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  和  $\varepsilon$  等多种形态, 其中以六方结构的  $\alpha$  相和单斜结构的  $\beta$  相最为常见,  $\beta$  相也是氧化镓唯一在高温下稳定的形态<sup>[2]</sup>. 由于氧化镓耐高温且热稳定性好可用做耐热型薄膜气敏传感器<sup>[3,4]</sup>. 另外, 宽的带隙广泛应用于深紫外透明窗口材料, 半导体氧化镓的光学禁带宽度对波长小于 285 nm 的辐射敏感, 可用做日盲型紫外探测器等紫外光电器件<sup>[5-7]</sup>.

已有研究用溶胶-凝胶 (sol-gel)<sup>[8]</sup>、化学气相沉积 (CVD)<sup>[9]</sup>、喷雾热解<sup>[8]</sup> 以及射频磁控溅射 (RFMS)<sup>[10]</sup>、分子束外延 (MBE)<sup>[11]</sup> 等方法制备过氧化镓薄膜, 但制备样品薄膜缺陷多且多为非晶型. 在我们之前的研究中<sup>[12-15]</sup>, 虽然用热蒸发 CVD 法成功合成了尺度可控的单晶氧化镓纳米材料, 但用该方法不易制备厚度均匀且结晶的氧化镓薄膜材料.

本文用直流磁控溅射结合高温热处理方法制备结晶型氧化镓薄膜. 严格控制靶材直径和厚度来满足超低熔点金属镓靶的特殊溅射需求. 研究了氧分压对溅射制备氧化镓薄膜的结构及光学带隙的影响.

## 2 实验方法

实验中, 用三组 20 mm×10 mm×2 mm 的石英玻璃和 10 mm×10 mm 的单晶硅片 n-Si (100) 作为制备薄膜基片以满足不同的测试条件. 将硅片置于 5% 的氢氟酸溶液中 (HF) 浸泡 5 min, 以去除表面氧化层, 同时把石英玻璃放在体积比为 1 : 10 的硫酸溶液 ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$  去离子水) 中清洗 5 min 至清澈透明; 然后将二者依次用丙酮、乙醇和去离子水分别超声波清洗 10 min, 最后放置于真空系统中干燥. 由于金属镓 (Ga) 的熔点只有 29 °C, 但沸点在 2400 °C, 溅射时极易形成液态金属镓而造成短路, 必须改进装置使靶材水平放置于真空腔内的靶托上.

\* 兰州交通大学青年科学基金 (批准号: 2011037) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: mahl05@163.com

表1 实验参数表

样品	靶基距/mm	本底真空/ $10^{-3}$ Pa	溅射真空/Pa	溅射功率/A·V	衬底温度/ $^{\circ}$ C	氧分压 $\eta$ /%
1#	80	2.0	1.7	1.2×300	600	5
2#	80	2.0	1.7	1.2×300	600	10
3#	80	2.0	1.7	1.2×300	600	20

将高纯镓靶(Ga, 99.999%, 靶的直径厚度比 16 : 1)置于直径76 mm的不锈钢托盘中, 调整靶基距为80 mm, 控制基片温度为600  $^{\circ}$ C, 精确调整氩气(Ar, 99.9%)和氧气(O<sub>2</sub>, 99.9%)比例  $\eta(\eta=O_2/[Ar+O_2])$ ,  $\eta$  分别取5%, 10%, 20%, 具体实验参数如表1所示. 待溅射结束后将样品移至真空管式炉中, 维持真空在  $6.5 \times 10^{-2}$  Pa, 900  $^{\circ}$ C下保温2 h.

用X射线衍射仪(XRD, JAPAN RIGAKU D/Max-2400, Cu/K $\alpha$  radiation,  $\lambda=0.15405$  nm)对样品进行物相分析并用HOHBA.Jobin Yvon HR800型拉曼谱仪对其结构进行分析. 室温条件下用 $\lambda 950$ 型紫外可见分光光度计进行光学性能的表现.

### 3 实验结果与讨论

图1和图2分别为在单晶硅片上、不同氧分压  $\eta$  实验条件下制备的样品经900  $^{\circ}$ C再结晶热处理后的能量散射谱(EDS)和掠入射X射线衍射图(Si本底扣除). 从能谱图1测试得出(喷Au处理, Au元

素由仪器引入): 样品中只有氧(O)和镓(Ga)两种元素构成且随氧分压  $\eta$  从5% 提高至20%, 样品中氧和金属镓的原子比(O/Ga)也逐渐从缺氧状态下的0.78增加至接近化学计量比的1.47, 如图1(d). 同样, 图2结果表明: 不同实验条件下制备的样品的结构相同, 均为结晶型 $\beta$ 相氧化镓(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 属单斜晶系. 其晶胞参数为  $a = 12.23$   $\text{\AA}$ ,  $b = 3.04$   $\text{\AA}$ ,  $c = 5.8$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 103.7^{\circ}$  (卡片号: 43-1012). 由Scherrer公式<sup>[16]</sup>  $D = K\lambda/(W \cos \theta)$ ,  $K = 0.89$ ,  $\lambda = 0.15406$  nm,  $W$ 为半高宽, 可以计算得到样品的晶粒尺寸随氧分压  $\eta$  的变化趋势, 结果如图3所示. 实验发现样品衍射峰(111)的强度和晶粒尺寸随着氧分压  $\eta$  的增加逐渐增强、变大, 这是因为  $\eta$  增加, 反应气氛中的氧浓度增大, 使得金属镓和氧气反应的更加充分, 样品中的氧空位缺陷逐渐减少, 有利于衍射峰强度的增强和晶粒的长大, 高温热处理再结晶时样品的结晶度也逐渐好转. 这与我们前文用热蒸发CVD法制备得到粉体样品的研究结果一致<sup>[13]</sup>. 同时研究半高宽  $W$  间接得出样品在不同实验条件下的结晶度与  $\eta$  存在一定变化: 分析衍射

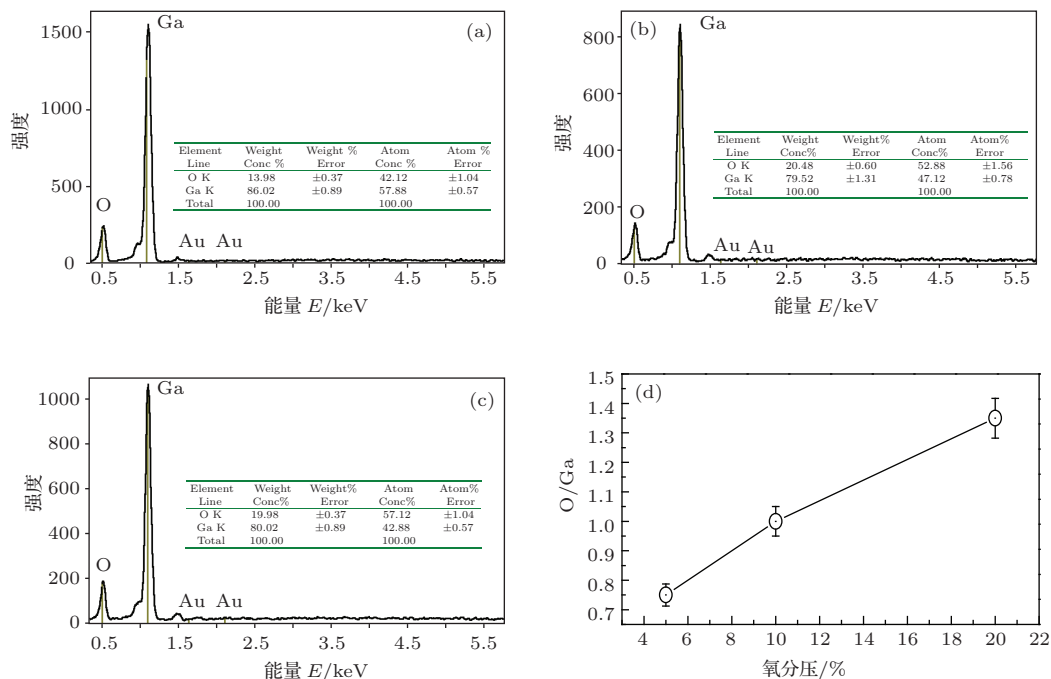


图1 为不同氧分压  $\eta$  实验条件下制备的样品的能量散射图 (a)  $\eta = 5\%$ ; (b)  $\eta = 10\%$ ; (c)  $\eta = 20\%$ ; (d) O/Ga 原子比随氧分压  $\eta$  变化趋势

峰 (512) 的半高宽由  $0.244^\circ$  降至  $0.189^\circ$ , 峰型逐渐变尖锐, 也说明样品的结晶度逐渐增强, 而 (512) 峰半高宽的变小也得出样品晶粒尺寸随氧分压  $\eta$  的增加逐渐变大.

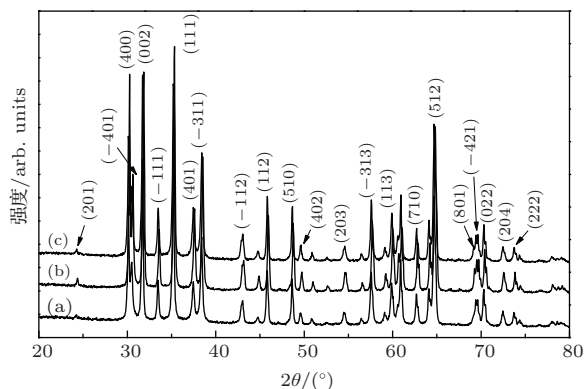


图2 为不同氧分压  $\eta$  实验条件下制备的样品的 X 射线衍射图 (a)  $\eta = 5\%$ ; (b)  $\eta = 10\%$ ; (c)  $\eta = 20\%$

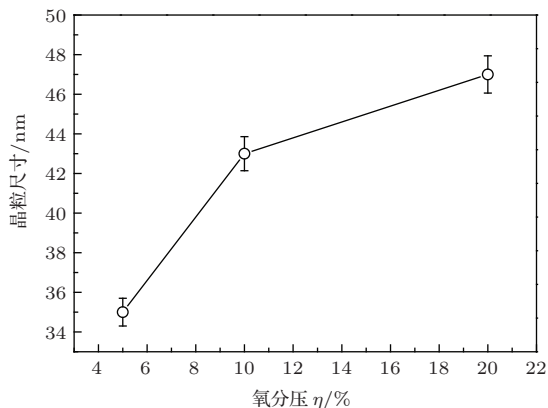


图3 样品晶粒尺寸随氧分压  $\eta$  的变化趋势图

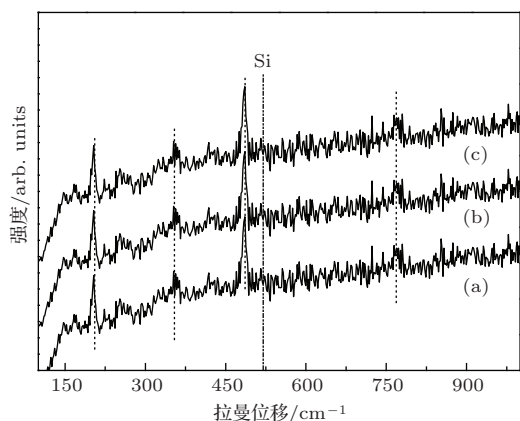


图4 不同氧分压  $\eta$  实验条件下制备样品的拉曼散射图 ( $\lambda = 325 \text{ nm}$ ) (a)  $\eta = 5\%$ ; (b)  $\eta = 10\%$ ; (c)  $\eta = 20\%$

图4是在不同氧分压  $\eta$  实验条件制备样品的激光拉曼散射光谱图, 激发波长  $325 \text{ nm}$ . 从图中可以看到出现了几个明显的拉曼散射峰, 峰

位出现在  $202, 348, 476, 520$  和  $765 \text{ cm}^{-1}$  处, 其中在  $520 \text{ cm}^{-1}$  附近的散射峰来自硅基片. Jalilian 和 Xu 等认为  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  晶体属于点群  $C2/m$  [17,18], 在  $k = 0$  方向有 27 支光学支, 其中包含 15 种拉曼模式 (Ag, Bg) 和 12 种红外模式 (Bu, Au),  $\Gamma = 10\text{Ag} + 5\text{Bg} + 8\text{Bg} + 4\text{Au}$ , 本文研究结果与文献报道的  $\beta$  相氧化镓晶体材料的拉曼散射峰相符合.

图5是样品的光学带隙用 Tauc 公式的几何求解 [19], 由紫外-可见分光光度计测得薄膜样品的透射、吸收率, 然后利用 Tauc 公式对其几何求解得出样品的光学带隙.

$$(\hbar\nu\alpha)^{1/2} \propto (\hbar\nu - E_g),$$

式中,  $\alpha$  为样品的吸收系数,  $\hbar\nu$  为入射光子能量,  $E_g$  为样品的光学带隙.

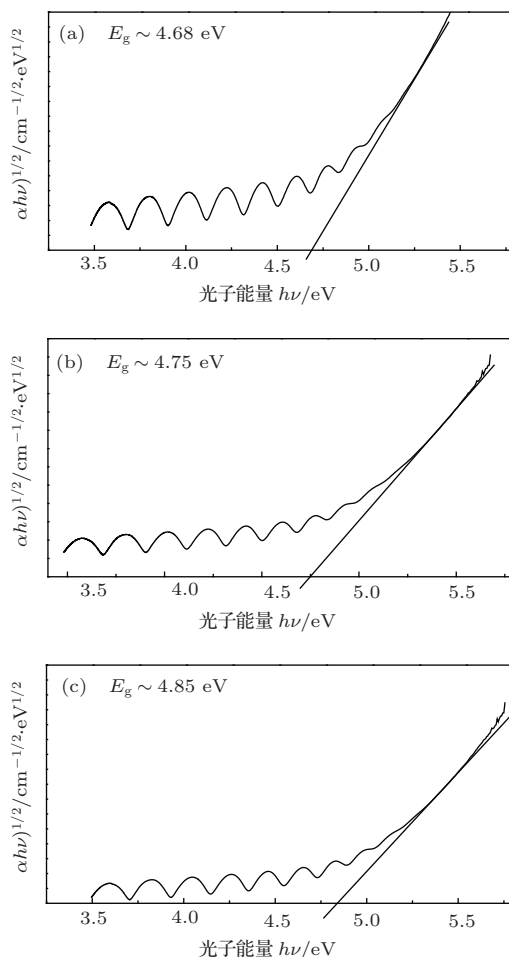


图5 对样品的光学带隙 Tauc 公式几何求解 (a)  $\eta = 5\%$ ; (b)  $\eta = 10\%$ ; (c)  $\eta = 20\%$

图6为样品的光学带隙 ( $E_g$ ) 随氧分压 ( $\eta$ ) 的变化趋势图. 从图中可以看出: 该薄膜样品的光学带隙 ( $E_g$ ) 随着氧分压 ( $\eta$ ) 的逐渐增加而变大. 分析原因我们认为在较低氧分压气氛条件下, 氧化镓

薄膜的形成主要靠吸附氧原子进入镓原子晶格形成镓-氧(Ga-O)键生长,沉积在薄膜表面仍有部分镓原子没有与氧结合.因此,氧化镓晶格中心空位还有较多镓原子,这些填隙的镓原子提供了弱局域化电子,而这些弱局域化的电子相对于以共价键结合的氧化镓晶格上的电子而言是非局域的,它的存在使得电子态密度发生变化,导致薄膜的禁带宽度变小,当氧分压增加时,高浓度的氧气氛有足量的氧原子与镓原子发生反应使得在基片上形成镓-氧(Ga-O)键,形成相对较纯的氧化镓薄膜,进而光学禁带宽度变宽.

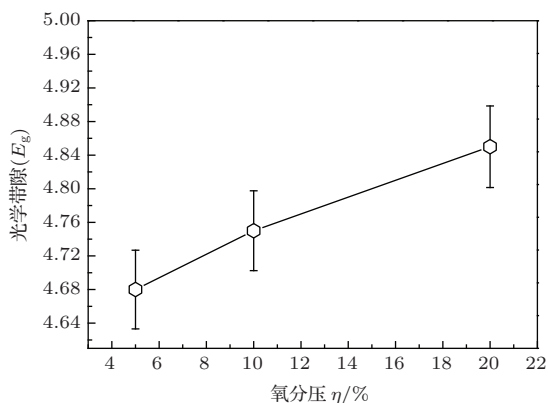


图6 样品的光学带隙( $E_g$ )随氧分压( $\eta$ )的变化趋势图

## 4 结 论

本文用直流反应溅射法沉积了氧化镓薄膜,然后在真空环境下进行了900 °C再结晶热处理.XRD和Raman测试表明:薄膜为结晶型 $\beta$ 相氧化镓并由紫外-可见光谱数据结合Tauc公式计算得到氧化镓的禁带宽度 $E_g$ 在4.68—4.85 eV之间.研究了在不同氧分压 $\eta$ ( $\eta = O_2/[Ar + O_2]$ )实验条件下制备薄膜的光学禁带宽度的变化规律:光学禁带宽度 $E_g$ 随氧分压 $\eta$ 的逐渐增加而变大.

## 参考文献

- [1] Wu X C, Song W H, Huang W D, Pu M H, Zhao B, Sun Y P, Du J J 2000 *Chem. Phys. Lett.* **328** 5
- [2] Rustum Roy, Hill V G, Osborn E F 1952 *J. Am. Chem. Soc.* **74** 719
- [3] Fleischer M, Meixner H 1991 *Sensor and Actuators B* **43** 437
- [4] Li Y X, Trinchi A, Wlodarski W, Galatsis K 2003 *Sensor and Actuators B* **93** 431
- [5] Biyikli N, Aytur O, Kimukin L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3272
- [6] Zhou M, Zou S H, Zhao D G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7322 (in Chinese)[周梅, 左淑华, 赵德刚 2008 物理学报 **57** 7322]
- [7] Yang C 2010 *Ph. D. Dissertation* (Chendu: University of Electronic and Science of China) (in Chinese) [杨承 2010 博士学位论文(成都: 电子科技大学)]
- [8] Trinchi A, Wlodarski W, Li Y X 2004 *Sensor and Actuators B* **100** 94
- [9] Batiston G A, Gerbasi R, Porchia M, Caccavale F 1996 *Thin Solid Films* **279** 115
- [10] Passlack M et al 1995 *J. Appl. Phys.* **2** 77
- [11] Rebiens M, Henrion W, Hong M, Mannaerts J P, Fleischer M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2
- [12] Passlack M, Hong M, Mannaerts J P 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 8
- [13] Ma H L, Su Q, Lan W, Liu X Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7322 (in Chinese) [马海林, 苏庆, 兰伟, 刘雪芹 2008 物理学报 **57** 7322]
- [14] Ma H L, Fan D W 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 117302
- [15] Ma H L, Fan D W, Niu X S 2010 *Chin. Phys. B* **19** 117302
- [16] Li S T 1990 *Elements of crystal X-ray diffraction* (Beijing: Industry of metallurgy press) p170 (in Chinese) [李树棠 1990 晶体X射线衍射学基础(北京: 冶金工业出版社) 第170页]
- [17] Xu X, Cao C B, Guo Y J, Zhu H S 2003 *Chem. Phys. Lett.* **378** 660
- [18] Jalilian R, Yazdanpanah M M et al 2006 *Chem. Phys. Lett.* **426** 393
- [19] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A 1966 *Phys. Status Solidi.* **15** 627

# Effect of oxygen pressure on structure and optical band gap of gallium oxide thin films prepared by sputtering\*

Ma Hai-Lin<sup>1)†</sup> Su Qing<sup>2)</sup>

1) (National Engineering Research Center of Green Coating Technology and Equipment, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

2) (Department of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

( Received 17 November 2013; revised manuscript received 9 February 2014 )

## Abstract

Gallium oxide ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) thin films are deposited on silicon and quartz glass substrates by reactive DC magnetron sputtering under different oxygen pressure  $\eta$  ( $\eta = \text{O}_2/[\text{Ar} + \text{O}_2]$ ), and the effect of oxygen pressure on the structure and optical band gap ( $E_g$ ) is investigated. X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering reveal that the products are beta-gallium oxide after heat treatment at 900 °C, and that the grain size and optical band gap of gallium oxide are increased, the band gap  $E_g$  varies from 4.68 to 4.85 eV when tested by a room-temperature ultraviolet-visible (UV-VIS) spectrophotometer, and the ( $E_g$ ) has also been calculated by using Tauc formula while the oxygen pressure  $\eta$  gradually increases.

**Keywords:** gallium oxide, optical band gap, magnetron sputtering

**PACS:** 67.25.dp, 68.47.Gh, 71.20.Eh

**DOI:** 10.7498/aps.63.116701

---

\* Project supported by the Young Scholars Science Foundation of Lanzhou Jiaotong University, China (Grant No 2011037).

† Corresponding author. E-mail: [mahl05@163.com](mailto:mahl05@163.com)