

# 高 O/Ga 比的 $\alpha$ -GaO<sub>x</sub> 能带结构及其金属-半导体界面电子传输机制\*

田坤<sup>1)</sup> 孔乐<sup>1)</sup> 邓金祥<sup>1)†</sup> 张庆<sup>1)</sup> 孟雪<sup>1)</sup> 吴瑞<sup>1)</sup> 许佳伟<sup>1)</sup>  
刘伟曼<sup>1)</sup> 杨晓磊<sup>2)</sup>

1) (北京工业大学物理与光电工程学院, 北京 100124)

2) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(2024 年 11 月 8 日收到; 2025 年 4 月 13 日收到修改稿)

非晶氧化镓 ( $\alpha$ -GaO<sub>x</sub>) 具有较宽的带隙、大击穿场强、高可见光透过率、对特定波长的紫外光敏感、制备温度低、工艺较为简单、衬底适用范围广及易获得高质量薄膜等特点, 一般用于制备透明电子器件、紫外探测器, 大功率器件以及气体传感器. 目前对于  $\alpha$ -GaO<sub>x</sub> 的研究较少且集中于氧镓化学计量比 (O/Ga 比) 小于等于 1.5 的薄膜. 薄膜中的 O/Ga 比的变化会影响其化学键的形成, 并对能带结构产生较大影响, 本文通过控制合适的工艺参数, 制备了 O/Ga 比从 3.89—3.39 呈梯度变化的薄膜, 并对其能带结构和 MS 界面电子输运机制进行研究, 发现其光学带隙和局域态浓度逐渐增大, 其 MS 界面 IV 特性从肖特基整流特性逐渐向欧姆特性转变. 结果表明, 氧原子比例增大会使其价带顶升高, 并且过量的氧原子会与镓原子形成 Ga<sub>2</sub>O, 使其局域态浓度增大, 导致其导带底降低以及施主浓度增大, 从而改变 MS 界面的电子输运机制.

**关键词:** 非晶氧化镓, 氧镓比, 能带结构, 电子输运机制

**PACS:** 71.23.Cq, 71.55.-i, 73.20.At, 73.30.+y

**DOI:** 10.7498/aps.74.20241571

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241571

## 1 引言

随着第三代宽禁带半导体的发展, SiC, GaN, ZnO 和 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等半导体材料逐渐进入大众的视野, 氧化镓具有晶态 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 与非晶态 ( $\alpha$ -GaO<sub>x</sub>) 两种不同形态, 其晶态具有  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  和  $\delta$  五种不同的晶相, 它们都具有较宽的带隙, 大击穿场强, 高可见光透过率、对特定波长的紫外光敏感、易获得高质量薄膜等特点<sup>[1]</sup>, 在此基础上,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还具有良好的化学和热稳定性.  $\alpha$ -GaO<sub>x</sub> 作为本文研究的半导体材料, 虽然化学和热稳定性相对较差,

但相对于其晶态材料具有更宽的带隙、制备温度低, 工艺较为简单, 衬底适用范围广等特点<sup>[2]</sup>, 因此氧化镓在透明电子器件、大功率器件、紫外光电器件和气体传感器等领域具有良好的发展前景.

氧化镓的能带结构与其相关器件的性能有着密不可分的关系, 所以调控其能带结构有着重要的意义, 目前有多种方法可以对氧化镓的能带结构进行调控, 例如改变薄膜的晶相<sup>[3-5]</sup>, 对薄膜进行掺杂<sup>[6-8]</sup>, 控制薄膜中的局域态密度<sup>[5,9]</sup>, 使薄膜产生外延应变<sup>[10]</sup>等方法都可以对氧化镓的能带结构进行调控. 相比于晶态的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -GaO<sub>x</sub> 内会含有许多局域态能级, 它们源自于材料的结构无序性,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 62204234) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jdeng@bjut.edu.cn

多种化学键以及缺陷(如氧空位、镓空位、间隙镓、间隙氧等),当局域态密度较大时,其在近邻导带的下方会形成准连续的能级,使得导带底降低,同时对费米能级、自由电子浓度与电子迁移率也会产生较大影响,而且这种局域态具有一定的电子传导或电子隧穿的输运能力<sup>[1,11-13]</sup>.所以,通过改变局域态密度来调控氧化镓的能带结构具有较高的可行性及一定研究意义.

目前,关于氧化镓局域态的研究主要集中于晶态氧化镓中的氧空位,通过调控 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜中的氧空位浓度可以使得其紫外光电探测器的性能提高.2016年,An等<sup>[14]</sup>通过减小氧空位浓度使 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC n-n型异质结器件在254 nm照明下,表现出更高的灵敏度、整流比、更低的暗电流、更快的衰减速度,并且对365 nm照明完全没有响应.2019年,Zhang等<sup>[15]</sup>通过调控氧空位浓度转变了 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光电探测器接触类型和工作模式,降低了吸收层内的氧空位浓度和金属-半导体接触处的界面态密度,从而抑制了亚带隙吸收和持续的光导效应.2019年,Vu等<sup>[5]</sup>通过改变氧分压得到了不同电导率和不同光学带隙的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜.除此之外,还有关于氧空位对 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光学性能的影响<sup>[16]</sup>、氧空位对 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶体结构稳定性的影响<sup>[17]</sup>以及关于氧空位提升 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基存储器件存储性能等相关研究<sup>[18]</sup>.但是目前对于 a-GaO<sub>x</sub> 中局域态及能带结构的研究相对较少,2016年,Heinemann等<sup>[19]</sup>通过升高退火温度制备了氧镓化学计量比(O/Ga比)由1.25增至1.5的 a-GaO<sub>x</sub> 薄膜,其电子亲和能由4.5 eV减小到4.0 eV.2023年,Zhang等<sup>[20]</sup>通过在磁控溅射中增大氧气流量使氧空位浓度减小,使薄膜带隙从5.2增至5.32 eV,ITO/a-GaO<sub>x</sub> 异质结的价带偏移从(0.29 ± 0.07) eV变为(-0.74 ± 0.06) eV,导带偏移从(0.95 ± 0.085) eV变为(2.10 ± 0.075) eV.

过去研究中无论是对于晶态或是非晶态氧化镓的局域态研究都集中于氧空位,并且 a-GaO<sub>x</sub> 的 O/Ga 比均 ≤ 1.5.随着氧空位浓度的逐渐增大,虽然其导电性会变得更好,但带隙会逐渐减小,这不利于其在大功率场景下的应用.然而在 O/Ga 比大于1.5时,过量的氧原子会对材料中 O 2p 轨道电子数量和 Ga<sub>2</sub>O 的含量(局域态密度)产生较大影响.由于 a-GaO<sub>x</sub> 的价带顶主要由 O 2p 轨道电子决定<sup>[21]</sup>,此时减小材料中氧原子含量可以在一定程度上调控材料相关器件性能的同时使得材料

带隙不那么容易减小.因此,对于 O/Ga 比 > 1.5 的 a-GaO<sub>x</sub> 薄膜的研究具有一定意义.

本工作在石英衬底上制备了120 nm厚的不同 O/Ga 比的 a-GaO<sub>x</sub> 薄膜,并使用能谱仪(EDS)、X射线光电子能谱仪(XPS)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、X射线衍射仪(XRD)对其元素组成、微观结构、光学性能进行研究,在 n-Si 衬底上制备了该材料的肖特基二极管器件并对其 I-V 及 C-V 特性进行测试,计算出该薄膜的电子亲和能及界面施主浓度.

## 2 实验部分

### 2.1 a-GaO<sub>x</sub> 薄膜生长与器件构建

将石英衬底和 n-Si 衬底在丙酮、乙醇、去离子水中分别超声清洗30 min,使用高纯 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为靶材,采用磁控溅射设备在石英衬底上沉积 a-GaO<sub>x</sub> 薄膜,溅射功率为150 W,工作压强为1 Pa、标准状况下氩气流量为40 cm<sup>3</sup>/min、溅射时间为30 min.在沉积过程中,仅通过控制氧气流量来控制氧原子含量,分别制备了氧气流量为0, 2, 3, 4, 5 cm<sup>3</sup>/min(标准状况,后文不再强调)的5组样品,记为N1, N2, N3, N4, N5,薄膜厚度均为120 nm.

分别使用高纯 Ti、高纯 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为靶材,在同样的工作条件(Ti 和 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溅射时间分别为5 min 和 30 min)下采用磁控溅射设备在 n-Si 衬底上依次沉积5组 Ti/a-GaO<sub>x</sub> (20 nm/120 nm) 样品(溅射 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时氧气流量分别为0, 2, 3, 4, 5 cm<sup>3</sup>/min),记为S1, S2, S3, S4, S5.随后样品在300 °C 的氩气氛围中退火20 min,使 Ti 与 a-GaO<sub>x</sub> 间形成良好的欧姆接触.使用小型离子溅射设备在 Ti 和 a-GaO<sub>x</sub> 层上分别沉积一层 Au 电极,其中 Ti/Au 金属层作为阴极, a-GaO<sub>x</sub> 上的 Au 金属层作为阳极,样品结构为肖特基器件结构.

另外,分别使用高纯 Ti、高纯 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为靶材,在同样的工作条件下采用磁控溅射设备在 n-Si 衬底上依次沉积5组 Ti/a-GaO<sub>x</sub> (20 nm/120 nm) 样品,溅射 Ti 时使用电极掩模版覆盖,随后样品在300 °C 的氩气氛围中退火20 min,使 Ti 与 a-GaO<sub>x</sub> 间形成良好的欧姆接触.使用小型离子溅射设备在 Ti 上沉积一层 Au 电极,此时依然使用掩模版覆盖.样品结构为 TLM 测试结构,样品记为 M1, M2, M3, M4, M5.

## 2.2 薄膜表征与器件测试

使用普析 X 通用 XD-3 射线衍射仪 (XRD) 对薄膜进行物相分析, 使用 Gemini SEM300 能谱仪 (EDS) 对薄膜的元素组成进行测试, 使用 SHIMADZU UV-3600 紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 对薄膜光学特性进行测试, 使用 ESCALAB 250 Xi X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对薄膜化学状态以及价带结构进行分析; 使用 Keithley 4200 对器件的  $I-V$  特性进行测试, 使用 Keithley 590 对器件的  $C-V$  特性进行测试.

## 3 结果与讨论

使用 EDS 对薄膜中各元素的含量进行测定, 表 1 为不同氧气流量下沉积的 a-GaO<sub>x</sub> 薄膜的各元素原子百分比及 O/Ga 比, 其中出现了 Si 元素, 这说明 EDS 测试深度达到了衬底表面, 表中数据足以反映整体样品中 O 原子与 Ga 原子的相对含量. 当氧气流量为 0 时, O/Ga 比为 3.89, 这说明在 150 W 的溅射功率下增大了 O 与 Ga 的化学计量比 (O/Ga 比), 这是因为 Ga 原子质量较大, 当溅射功率较低时, 被轰击出的 Ga<sup>3+</sup> 有较低的初动能, 这会导致一部分 Ga 原子无法到达衬底表面. 随着氧气流量的增大, O/Ga 比逐渐变小, 这是由于氧的相对原子质量较小, 在气体流量较高时更容易受到散射导致.

使用 XRD 对薄膜结晶度进行验证, 图 1 为不同氧气流量下沉积的薄膜的 X 射线衍射曲线, 查阅标准数据比对卡 PDF#29-0085, PDF#04-0787 得知, 21.5° 左右的波包由石英衬底形成, 38°, 44°, 64.7°, 78° 左右的衍射峰由 XRD 设备中铝制样品台形成. 除此之外并无明显波包或衍射峰出

现, 表明这 5 组样品均为非晶薄膜.

使用紫外可见分光光度计 (UV-Vis) 对薄膜在紫外及可见光波段的透过率进行测试, 图 2(a) 表明所有样品在 280 nm 以下透光率急剧下降, 随着 O/Ga 比的减小, 样品在紫外波段的吸收曲线产生蓝移, 因为氧原子的减少会减小材料对光子的散射作用, 所以薄膜可见光的透过率在逐渐上升, 除 N1 样品外其他样品可见光透过率均大于 80%. 图 2(b) 是样品  $h\nu-(\alpha h\nu)^2$  的关系曲线, 光学带隙可表示为

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

表 1 a-GaO<sub>x</sub> 中各元素原子百分比与 O/Ga 比  
Table 1. Percentage of atoms of each element and O/Ga ratio in a-GaO<sub>x</sub>.

样品	O/%	Ga/%	Si/%	O/Ga比	氧气流量 / (cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> )
N1	79.31	20.37	0.32	3.89	0
N2	77.33	21.19	1.48	3.64	2
N3	77.11	21.57	1.32	3.57	3
N4	77.37	21.73	0.91	3.56	4
N5	76.60	22.57	0.83	3.39	5

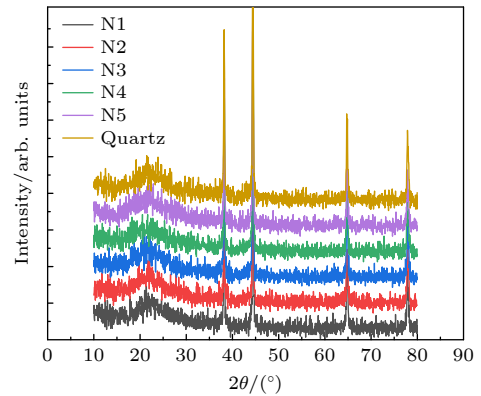


图 1 a-GaO<sub>x</sub> 薄膜 X 射线衍射图谱

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of a-GaO<sub>x</sub> thin film.

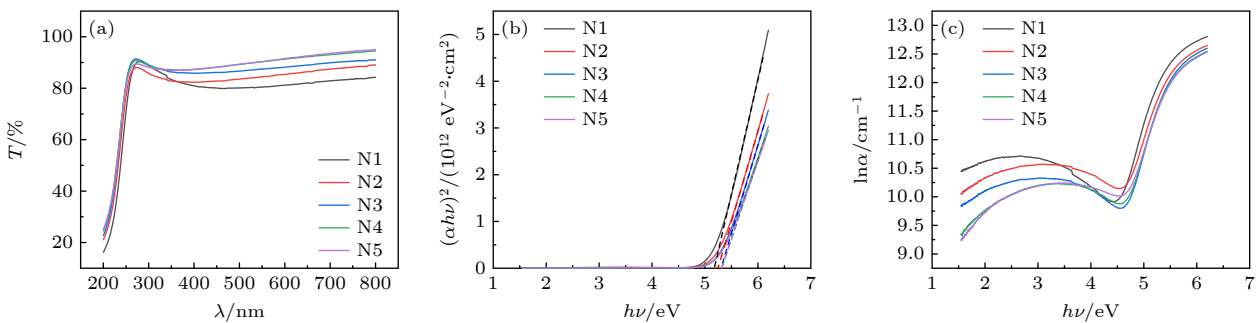


图 2 (a) a-GaO<sub>x</sub> 薄膜的紫外-可见光吸收率曲线; (b) a-GaO<sub>x</sub> 薄膜的  $h\nu-(\alpha h\nu)^2$  关系曲线; (c) a-GaO<sub>x</sub> 薄膜的  $\ln \alpha-h\nu$  关系曲线  
Fig. 2. (a) Ultraviolet-visible light absorption curve of a-GaO<sub>x</sub> thin film; (b) the  $h\nu-(\alpha h\nu)^2$  relationship curve of a-GaO<sub>x</sub> thin film; (c) the  $\ln \alpha-h\nu$  relationship curve of a-GaO<sub>x</sub> thin film.

其中,  $B$  为比例系数,  $E_g$  为光学带隙,  $n$  的值与半导体材料的类型有关, 当半导体材料为直接带隙材料时,  $n = 1/2$ ; 当半导体材料为间接带隙材料时,  $n = 2$ . 氧化镓为直接带隙材料, 这里取  $n = 1/2$ .  $\alpha$  为吸收系数, 可由下述公式计算得到:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (2)$$

$$T = I/I_0, \quad (3)$$

$$\alpha = -\ln(T/d), \quad (4)$$

其中,  $I_0$  与  $I$  分别为入射光强和透射光强,  $T$  为透射率,  $d$  为薄膜厚度. 对图 2(b) 的线性部分进行线性拟合, 拟合的直线与  $X$  轴的交点即为光学带隙  $E_g$  的大小. Urbach 能量定义了材料的光吸收系数  $\alpha$  在接近带隙区域时的指数衰减速率, 其大小与材料带隙中局域态的浓度大小有关, Urbach 能量用 (5) 式进行描述:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_0}{E_U}\right), \quad (5)$$

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu - E_0}{E_U}, \quad (6)$$

其中,  $\alpha_0$  为常数,  $E_0$  为带隙边缘的起始能量,  $E_U$  为 Urbach 能量. 作出样品  $\ln \alpha - h\nu$  的曲线图, 对其接近带隙但小于带隙的线性部分进行拟合, 所得斜率的倒数即为 Urbach 能量. a-GaO<sub>x</sub> 的  $E_g$ ,  $E_U$  如表 2 所示. 可以看出, 薄膜的光学带隙随着氧流量的增大而增大, 同时薄膜的 Urbach 能量  $E_U$  也逐渐增大, 这意味着整体样品局域态密度在逐渐增大. 通常局域态密度增大会导致光学带隙变小, 但此时薄膜光学带隙反而增大. 下面将进一步讨论出现这种现象的原因.

表 2 a-GaO<sub>x</sub> 的  $E_g$  与  $E_U$   
Table 2.  $E_g$  and  $E_U$  of a-GaO<sub>x</sub>.

样品	N1	N2	N3	N4	N5
$E_g/\text{eV}$	5.200	5.237	5.271	5.277	5.282
$E_U/\text{eV}$	0.337	0.349	0.408	0.411	0.422
O/Ga 比	3.89	3.64	3.57	3.56	3.39
氧气流量/(cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> )	0	2	3	4	5

采用 XPS 对薄膜表面化学状态进行分析, 图 3(a) 为薄膜的价带谱, 使用价带边缘线性外推的典型方法可计算价带顶的能量值 [22], 随着 O/Ga 比的减小, 薄膜的价带顶的能量值逐渐降低, 如图 2(b) 所示, 这是因为 a-GaO<sub>x</sub> 的价带顶主要由氧原子的 2p 轨道的电子决定, 氧原子减少时会导致其 2p 轨道电子数量减少, 使得价带顶下降.

图 4(a)–(e) 和图 4(g)–(k) 分别为薄膜中 O 1s 和 Ga 3d 的 XPS 图谱, 对其进行分峰拟合, 不同化学态对应的峰面积之比为各化学态的原子之比, 表 3 展示了不同样品的氧空位浓度及 Ga<sup>1+</sup> 浓度可以看出随着 O/Ga 比的减小, 氧空位浓度并未出现规律变化, 而 Ga<sup>1+</sup> 会在材料中形成缺陷能级并且降低材料短程有序度, 所以 Ga<sup>1+</sup> 的存在是导致局域态密度增大的主要因素. 从上述分析中可知薄膜中氧原子的减少会使 O/Ga 比减小, 从而使得局域态密度增大 (Ga<sup>1+</sup> 浓度增大) 以及价带顶降低 (O 2p 电子浓度减小), 局域态密度增大会使带隙减小, 而价带顶降低会使带隙增大, 从表 2 可知带隙随着 O/Ga 比的减小而增大, 这说明此时价带顶降低对带隙的影响要大于局域态密度增大对带隙的影响. 使用 Keithley 4200, Keithley 590 对器件的  $J-V$  及  $C-V$  特性进行测试, 测试结果与器件结构如图 5 所示.

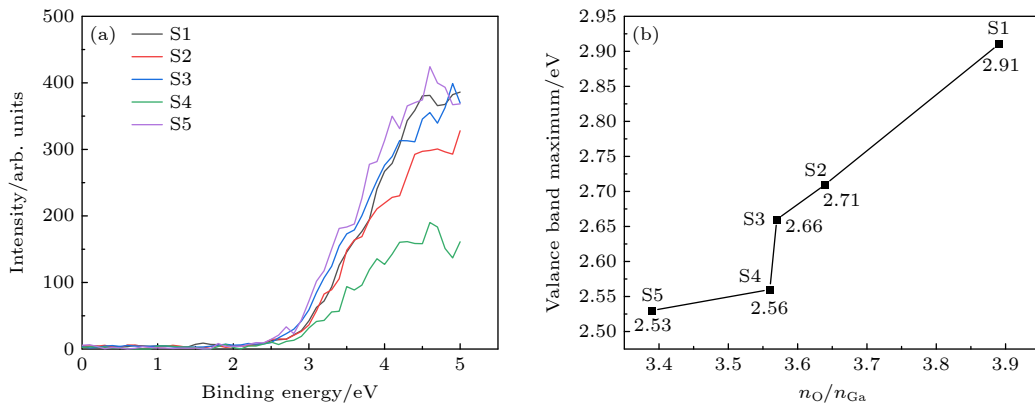


图 3 (a) a-GaO<sub>x</sub> 薄膜的 XPS 价带谱; (b) a-GaO<sub>x</sub> 薄膜的价带顶能量值

Fig. 3. (a) XPS valence band spectrum of a-GaO<sub>x</sub> thin films; (b) valence of a-GaO<sub>x</sub> film with the maximum energy value.

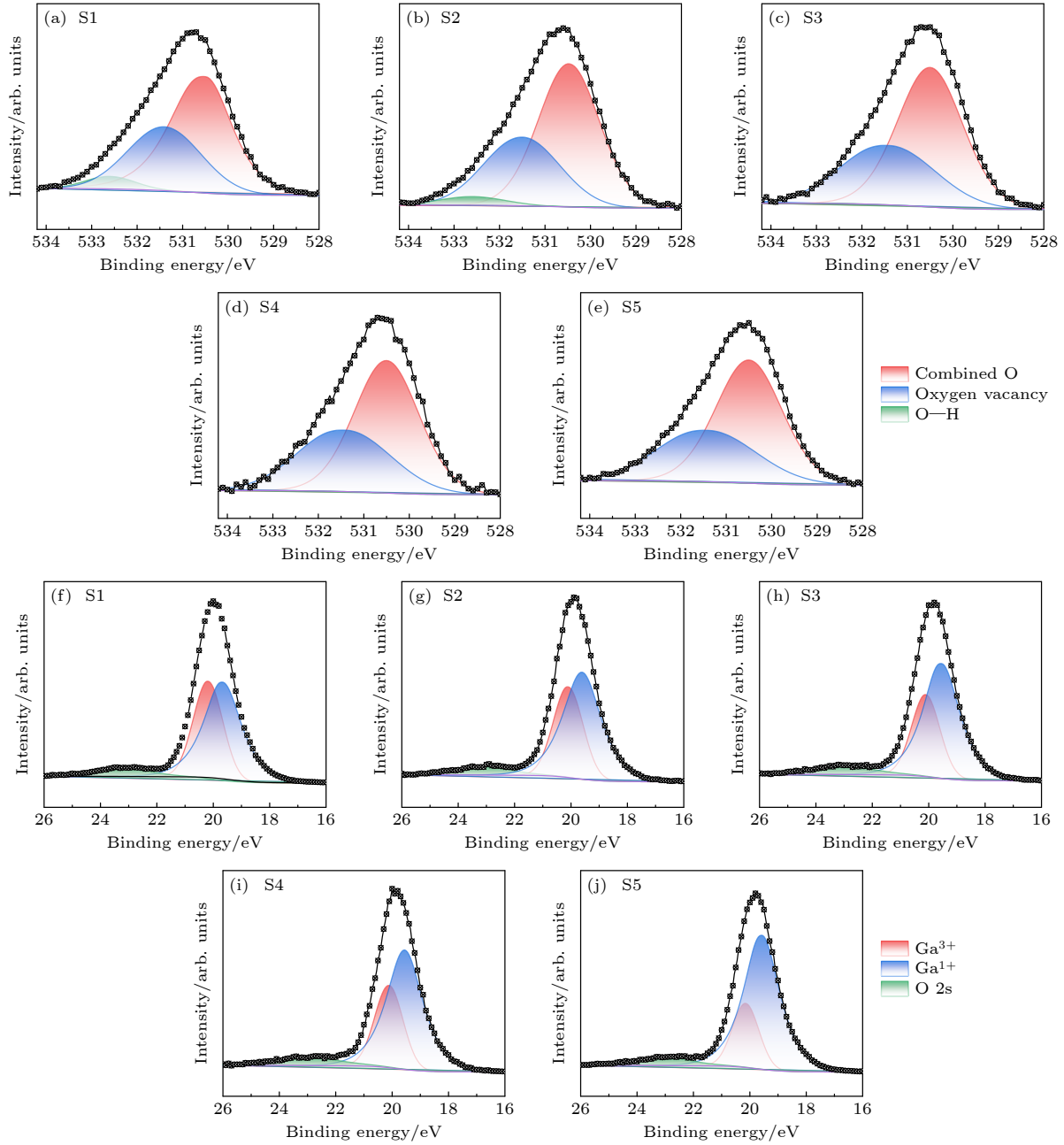

 图 4 (a)–(e) a-GaO<sub>x</sub> 薄膜 O 1s 的 XPS 图谱; (f)–(j) a-GaO<sub>x</sub> 薄膜 Ga 3d XPS 图谱

 Fig. 4. (a)–(e) O 1s XPS spectra of a-GaO<sub>x</sub> thin film; (f)–(j) Ga 3d XPS spectra of a-GaO<sub>x</sub> thin film.

 表 3 a-GaO<sub>x</sub> 的氧空位浓度与 Ga<sup>1+</sup>浓度  
 Table 3. Oxygen vacancy concentration and Ga<sup>1+</sup> concentration in a-GaO<sub>x</sub>.

样品	S1	S2	S3	S4	S5
O/Ga比	3.89	3.64	3.57	3.56	3.39
氧空位浓度/%	36	35	38	40	38
Ga <sup>1+</sup> 浓度/%	58	62	67	68	76

由于 Au 的功函数较大, 我们预期 a-GaO<sub>x</sub> 会与其形成肖特基接触 (电流由热离化发射机制主导), 在电压较小时, 电流密度  $J$  可由 (7) 式表示:

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\varphi_{Bn}}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right), \quad (7)$$

其中  $A^*$  为有效理查逊常数,  $T$  为绝对温度,  $\varphi_{Bn}$  为势垒高度,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $n$  为理想因子, a-GaO<sub>x</sub> 的有效理查逊常数一般在 25 左右<sup>[21]</sup>. 对 (7) 式进行数学处理后,  $\varphi_{Bn}$ ,  $n$  可由下式得到:

$$\varphi_{Bn} = \ln \frac{A^* T^2}{J_0} \cdot \frac{kT}{q}, \quad (8)$$

$$n = \frac{q}{kT} \cdot \frac{dV}{d(\ln J)}. \quad (9)$$

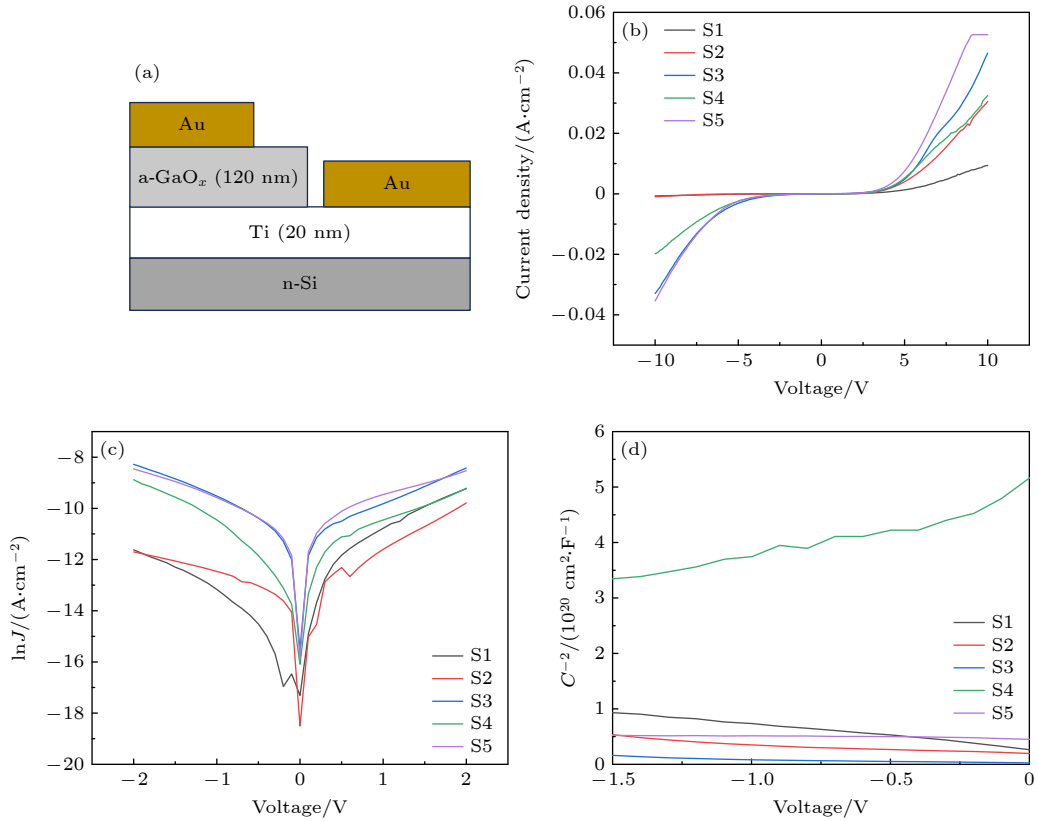


图 5 a-GaO<sub>x</sub> Schottky 器件 (a) 结构图; (b)  $J$ - $V$  特性曲线; (c)  $\ln J$ - $V$  特性曲线; (d)  $1/C^2$ - $V$  特性曲线  
 Fig. 5. The a-GaO<sub>x</sub> Schottky device: (a) Structure; (b)  $J$ - $V$  curves; (c)  $\ln J$ - $V$  curves; (d)  $1/C^2$ - $V$  curves.

对正向偏压接近 0 的部分进行线性拟合, 所得直线的截距即为  $J_0$ . 我们还可以通过以下公式计算界面处材料的电子亲和能:

$$q\chi = q\varphi_m - q\varphi_{Bn}, \quad (10)$$

其中  $q\chi$  为电子亲和能,  $q\varphi_m$  为金属的功函数. 另外, 比导通电阻  $R_{on, sp}$  是衡量功率器件正向特性的关键指标, 可通过以下公式进行计算:

$$R_{on, sp} = \frac{\Delta V}{\Delta J}, \quad (11)$$

其中  $\Delta J$  与  $\Delta V$  分别为器件正向  $J$ - $V$  曲线中正向导通线性部分的电流密度与电压的变化量, 这里我们选取 4 V 左右的数据区间对其进行计算,  $n$ ,  $\varphi_{Bn}$ ,  $q\chi$ ,  $R_{on, sp}$  如表 4 所示.

表 4 Au/a-GaO<sub>x</sub> 界面的理想因子  $n$  与势垒  $\varphi_{Bn}$   
 Table 4. Ideal factors  $n$  and potential barriers  $\varphi_{Bn}$  of Au/a-GaO<sub>x</sub> interface.

样品	S1	S2	S3	S4	S5
$n$	1.663	1.397	1.041	1.395	0.923
$\varphi_{Bn}/V$	0.867	0.866	0.812	0.803	0.797
$q\chi/eV$	4.233	4.234	4.288	4.297	4.303
$R_{on, sp}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1483	413	332	305	208

5 组样品的理想因子  $n$  在 0.9—1.7 之间, 这说明样品在正向小偏压下的电流输运机制均由热离化发射主导, 并且随着局域态密度的增大, 材料的电子亲和能也随之呈现增大的趋势, 这说明局域态的引入的确有着延伸导带的作用.

另外值得注意的是, 样品 S3, S4, S5 在反向偏压的下电流也急剧增大, 在加偏压的情况下, 电流主要由漂移电流、隧穿电流以及载流子的复合效应共同决定, 由于载流子的复合效应只会对电流产生很小的阻碍作用, 而反向偏压会导致漂移电流 (热离化发射电流) 越来越小, 所以我们可以合理地推断样品在反向偏压下的电流增大是由于电子发生了隧穿效应导致的, 这与材料局域态密度的增大有着密不可分的关系. 对于依旧保持着肖特基整流特性的 S1, S2 样品, 它们的反向漏电流密度在测试范围内保持在  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> 左右, 其比导通电阻比典型的肖特基器件高出 6—8 个数量级, 本工作中制备的材料并不满足肖特基器件的性能要求, 很大一部分原因是未对其进行掺杂. 另外, 对于非晶氧化镓而言, 其内部有大量缺陷, 这会导致其反向漏电流比晶体氧化镓高, 在后续工作中, 我们预期通

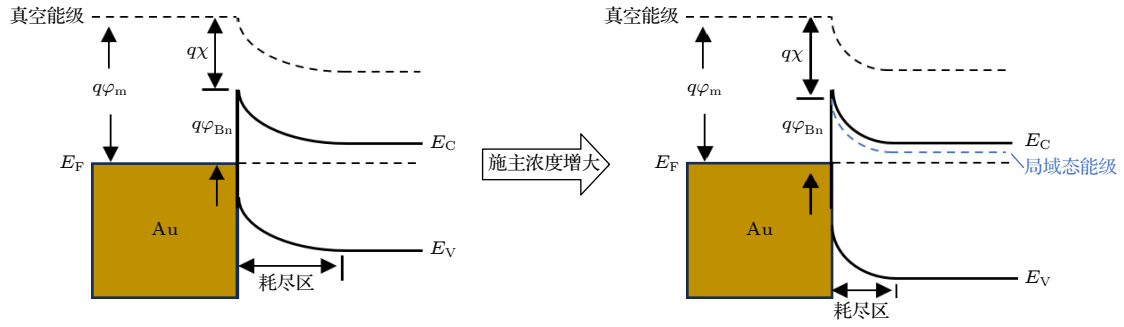


图 6 Au/a-GaO<sub>x</sub> 界面处能带结构示意图

Fig. 6. Schematic diagram of the band structure at the Au/a-GaO<sub>x</sub> interface.

过掺杂 Nb 的方式来增加载流子浓度并且抑制氧空位, 这有助于提升其正向性能的同时抑制反向漏电流的增加, 此外, 在设计器件时也可以通过优化器件结构进一步提升器件性能. 通过 (12) 式可以得知耗尽区内被激发的空间电荷密度的变化情况:

$$N_D = \frac{2}{q\epsilon_s} \left[ \frac{-1}{d(1/C^2)dV} \right], \quad (12)$$

其中  $V_{bi}$  为内建电势,  $\epsilon_s$  为介电常数,  $N_D$  为耗尽区内被激发的空间电荷密度即施主浓度, 这些空间电荷是由被激发的局域态所提供的. 样品的  $1/C^2-V$  曲线如图 5(d) 所示, 其中 S4 样品的  $1/C^2-V$  曲线出现异常是因为测试时该样品的寄生电感效果较强, 使得电容测量出现误差, 这种现象是因为电子被复合或是被散射导致电流相位延迟产生的, 接下来的分析中会略去这个偶然因素.

对样品的  $1/C^2-V$  曲线进行分析计算可得材料界面处的施主浓度, 由于缺少 a-GaO<sub>x</sub> 介电常数的具体数值, 这里使用  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的介电常数进行计算, 其值约为 11<sup>[23]</sup>, 通过计算可知样品 S1, S2, S3, S5 界面处施主浓度分别为  $2.8 \times 10^{11}$ ,  $8.9 \times 10^{11}$ ,  $2.3 \times 10^{12}$ ,  $4.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , 可以看到施主浓度随着 O/Ga 比的降低而增大, 这与我们之前计算局域态密度的变化情况一致. 施主浓度 (局域态密度) 的增大会导致肖特基结的耗尽区变窄 (空间电荷增多) 和势垒高度降低, 从而导致电子在 MS 界面处发生了隧穿, 如图 6 所示. 这说明样品 S3, S4, S5 在正向电压较大时, 电流是由隧穿机制和热离化发射机制共同作用形成的, 这也很好地解释了这 3 组样品的正偏压电流略大于负偏压电流的原因.

另外, 对样品进行了 TLM 测试, 样品结构如图 7(a) 所示, 样品表面有 6 个平行电极, 相邻电极间距为 0.05 mm, 电极宽度为 0.1 mm. 对测试结

果进行简单处理, 得到总电阻和电极间距的散点图, 如图 7(b) 所示. 根据 TLM 模型, 总电阻由以下关系式描述:

$$R_{\text{total}} = 2R_c + R_{\text{sheet}} \cdot (L/W), \quad (13)$$

其中,  $R_{\text{total}}$  为总电阻,  $R_c$  为接触电阻,  $R_{\text{sheet}}$  为片电阻,  $L$  与  $W$  分别为电极间距与电极宽度. 另外, 接触电阻率  $r_c$  可通过 (14) 式得到:

$$r_c = R_c \cdot W. \quad (14)$$

通过对散点进行线性拟合可知拟合直线的斜率与截距, 易得样品的接触电阻率与片电阻, 如表 5 所示. 可以看出, 随着样品中 O/Ga 的降低, 样品的接触电阻率与片电阻都呈现减小的趋势, 这意味着样品中 O/Ga 的降低一定程度上提升了样品的导电性能.

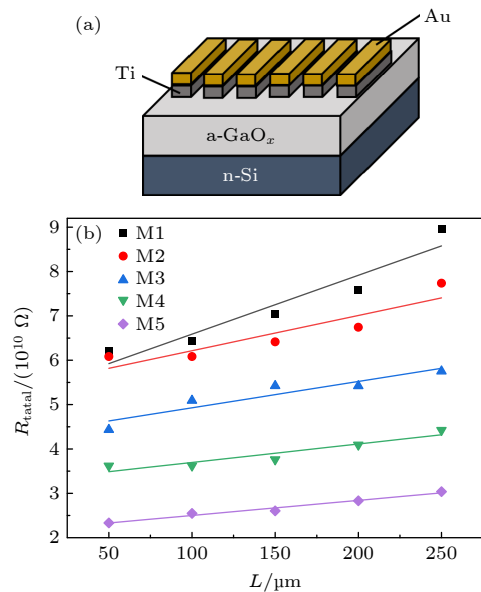


图 7 (a) TLM 结构示意图; (b) a-GaO<sub>x</sub> 的  $R_{\text{total}}-L$  关系图

Fig. 7. (a) Schematic diagram of TLM structure; (b) diagrams  $R_{\text{total}}-L$  of a-GaO<sub>x</sub>.

表 5 a-GaO<sub>x</sub> 的 TLM 结构的接触电阻率  $r_c$  与片电阻  $R_{\text{sheet}}$   
Table 5. Contact resistivity  $r_c$  and chip resistance  $R_{\text{sheet}}$  of the TLM structure of a-GaO<sub>x</sub>.

样品	M1	M2	M3	M4	M5
$r_c/(\Omega\cdot\text{mm})$	$2.63\times 10^9$	$2.71\times 10^9$	$2.17\times 10^9$	$2.08\times 10^9$	$1.70\times 10^9$
$R_{\text{sheet}}/(\Omega\cdot\text{square}^{-1})$	$1.33\times 10^{10}$	$7.94\times 10^9$	$5.94\times 10^9$	$4.16\times 10^9$	$3.39\times 10^9$

从上述的计算和分析中可以看出, 高 O/Ga 比的非晶氧化镓相比于晶体氧化镓具有更宽的带隙, 这很大程度上意味着其具有更大的击穿场强, 并且可以在增大带隙的同时提高材料导电性, 这或许意味着非晶氧化镓在功率器件方面有着一定前景. 但不能仅仅通过带隙大小判断其是否适用于功率器件, 与此同时, 由于非晶材料自身的限制, 其大量缺陷会导致额外的漏电通路产生以及降低载流子迁移率, 本文中制备的非晶氧化镓基肖特基器件相关参数远远不及功率器件的要求, 但在此基础上, 将在下一步通过掺杂 Nb 的方法来升载流子浓度并且抑制氧空位缺陷的产生, 这对于提升器件正向性能和抑制反向漏电流都有一定程度的帮助.

## 4 结 论

在 150 W 的溅射功率下制备了 O/Ga 比由 3.89 变化到 3.39 的 a-GaO<sub>x</sub> 薄膜, 并通过逐渐增大氧气流量使得 O/Ga 比逐渐减小. 对其进行测试, 验证了其具有非晶态, 通过计算得知随着氧原子含量的降低, 薄膜价带顶逐渐减低, 局域态密度逐渐增大, 对于可见光的透过率和光学带隙逐渐增大. 这说明此时氧原子含量的降低会减小材料对光子的散射作用使得可见光透过率增大, 并且价带顶降低对带隙的影响大于局域态密度增大对带隙的影响. 在此基础上我们研究了 a-GaO<sub>x</sub> 与 Au 界面上的电子传输机制, 发现随着界面处局域态密度的增大, 电子传输机制会在热离化发射的基础上加入隧穿机制

使得电流增大, 通过计算发现, a-GaO<sub>x</sub> 的亲合能会随着局域态密度的增大呈现增大的趋势.

## 参考文献

- [1] Wang Y F, Su J, Lin Z H, Zhang J C, Chang J J, Hao Y 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 13395
- [2] Wang Y F, Xue Y X, Su J, Lin Z H, Zhang J C, Chang J J, Hao Y 2022 *Mater. Today Adv.* **16** 100324
- [3] Peelaers H, Van de Walle C G 2015 *Phys. Status Solidi (a)* **252** 828
- [4] Segura A, Artús L, Cuscó R, Goldhahn R, Feneberg M 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 024604
- [5] Vu T K O, Lee D U, Kim E K 2019 *J. Alloys Compd.* **806** 874
- [6] Feng X J, Li Z, Mi W, Luo Y, Ma J 2015 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **34** 52
- [7] He W, Wang Z X, Zheng T, Wang L Y, Zheng S W 2021 *J. Electron. Mater.* **50** 3856
- [8] Zhang Y J, Yan J L, Li Q S, Qu C, Zhang L Y, Xie W F 2011 *Mater. Sci. Eng. B* **176** 846
- [9] Tak B, Dewan S, Goyal A, Pathak R, Gupta V, Kapoor A, Nagarajan S, Singh R 2019 *Appl. Surf. Sci.* **465** 973
- [10] Kim B G 2021 *J. Korean Phys. Soc.* **79** 946
- [11] Cui S J, Mei Z X, Zhang Y H, Liang H L, Du X L 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1700454
- [12] Zhang F, Li H, Cui Y T, Li G L, Guo Q 2018 *AIP Adv.* **8** 045112
- [13] Zhu W H, Xiong L L, Si J W, Hu Z L, Gao X, Long L Y, Li T, Wan R Q, Zhang L, Wang L C 2020 *Semicond. Sci. Technol.* **35** 055037
- [14] An Y H, Guo D Y, Li S Y, Wu Z P, Huang Y Q, Li P G, Li L, Tang W H 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 285111
- [15] Zhang Y F, Chen X H, Xu Y, Ren F F, Gu S L, Zhang R, Zheng Y D, Ye J D 2019 *Chin. Phys. B* **28** 028501
- [16] Tian R, Pan M, Sai Q, Zhang L, Qi H, Mohamed H F 2022 *Crystals* **12** 429
- [17] Akiyama T, Kawamura T, Ito T 2023 *Appl. Phys. Express* **16** 015508
- [18] Li W X, Wan J X, Tu Z X, Li H, Wu H, Liu C 2022 *Ceram. Int.* **48** 3185
- [19] Heinemann M D, Berry J, Teeter G, Unold T, Ginley D 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 022107
- [20] Zhang J L, Yuan Y D, Yang X T, Zheng Y J, Zhang H G, Zeng G G 2023 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **56** 085103
- [21] Ding J Q, Liu Y, Gu X Y, Zhang L, Zhang X D, Chen X, Liu W J, Cai Y, Guo S S, Sun C L 2024 *Physica B* **682** 415888
- [22] Lyle L A, Back T C, Bowers C T, Green A J, Chabak K D, Dorsey D L, Heller E R, Porter L M 2021 *APL Mater.* **9** 061104
- [23] Gopalan P, Knight S, Chanana A, Stokey M, Ranga P, Scarpulla M A, Krishnamoorthy S, Darakchieva V, Galazka Z, Irmscher K 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 252103

# Band structure of high O/Ga ratio a-GaO<sub>x</sub> and its electron transport mechanism at metal-semiconductor interface\*

TIAN Kun<sup>1)</sup> KONG Le<sup>1)</sup> DENG Jinxiang<sup>1)†</sup> ZHANG Qing<sup>1)</sup> MENG Xue<sup>1)</sup>  
WU Rui<sup>1)</sup> XU Jiawei<sup>1)</sup> LIU Weiman<sup>1)</sup> YANG Xiaolei<sup>2)</sup>

1) (*School of Physics and Optoelectronic Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

2) (*Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

( Received 8 November 2024; revised manuscript received 13 April 2025 )

## Abstract

Amorphous gallium oxide (a-GaO<sub>x</sub>) exhibits excellent electrical conductivity, a wide bandgap, high breakdown field strength, high visible light transmittance, high sensitivity to specific ultraviolet wavelengths, low preparation temperatures, relatively simple processing, wide substrate applicability, and ease of obtaining high-quality thin films. These attributes make it a suitable candidate for applications in transparent electronic devices, ultraviolet detectors, high-power devices, and gas sensors. Presently, the research on a-GaO<sub>x</sub> remains limited, focusing primarily on films with an O/Ga ratio less than or equal to 1.5. Increasing the concentration of oxygen vacancies to enhance the conductivity of the material often leads to a reduction in its bandgap, which is undesirable for high-power applications. Variations in O/Ga in the films can affect the formation of chemical bonds and significantly influence the band structure. In this study, five groups of a-GaO<sub>x</sub> thin films with high oxygen-to-gallium ratios are successfully fabricated by increasing the gas flow rate at low sputtering power. The elemental compositions of the films are analyzed using energy dispersive spectroscopy (EDS), revealing the O/Ga ratio gradually decreasing from 3.89 to 3.39. Phase analysis by using X-ray diffraction (XRD) confirms the amorphous nature of the films. Optical properties are characterized using an ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis), indicating that the optical bandgap and the density of localized states gradually increase. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is utilized to analyze the elemental compositions, chemical states, and valence band structures of the films, showing that the valence band maximum decreases and the content of Ga<sub>2</sub>O within the material increases. Subsequently, Au/a-GaO<sub>x</sub>/Ti/Au Schottky devices are fabricated under the same processing conditions. The *I-V* characteristics of these devices are measured using a Keithley 4200, revealing changes in the electron transport mechanism at the metal-semiconductor (MS) interface, with the gradual increase in electron affinity calculated. *C-V* characteristics are measured using a Keithley 590, and the donor concentration (density of localized states) at the interface is calculated to gradually increase. In summary, by controlling appropriate process parameters, it is possible to improve the conductivity of electronic devices while increasing the bandgap of a-GaO<sub>x</sub>, which is significant for high-power applications.

**Keywords:** amorphous gallium oxide, O/Ga ratio, band structure, electron transport mechanism

**PACS:** 71.23.Cq, 71.55.-i, 73.20.At, 73.30.+y

**DOI:** [10.7498/aps.74.20241571](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241571)

**CSTR:** [32037.14.aps.74.20241571](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241571)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62204234).

† Corresponding author. E-mail: [jdeng@bjut.edu.cn](mailto:jdeng@bjut.edu.cn)

高O/Ga比的 $\alpha$ -GaO<sub>x</sub>能带结构及其金属-半导体界面电子传输机制

田坤 孔乐 邓金祥 张庆 孟雪 吴瑞 许佳伟 刘伟曼 杨晓磊

**Band structure of high O/Ga ratio  $\alpha$ -GaO<sub>x</sub> and its electron transport mechanism at metal-semiconductor interface**

TIAN Kun KONG Le DENG Jinxiang ZHANG Qing MENG Xue WU Rui XU Jiawei LIU Weiman  
YANG Xiaolei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 137103 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241571

CSTR: 32037.14.aps.74.20241571

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241571>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

二硫化钼的电子能带结构和低温输运实验进展

Experimental research progress of electronic band structure and low temperature transport based on molybdenum disulfide  
物理学报. 2022, 71(12): 127306 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220015>

Li(Na)AuS体系拓扑绝缘体材料的能带结构

Band structure of topological insulator Li(Na)AuS  
物理学报. 2021, 70(2): 027101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20200885>

AlN/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>异质结电子输运机制

Electron transport mechanism in AlN/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructures  
物理学报. 2023, 72(2): 028501 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221545>

基于铝纳米颗粒修饰的非晶氧化镓薄膜日盲紫外探测器

High performance amorphous Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film solar blind ultraviolet photodetectors decorated with Al nanoparticles  
物理学报. 2023, 72(3): 038501 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221476>

多组元掺杂提升Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>基固溶体的热电性能

Polycomponent doping improved thermoelectric performance of Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>-based solid solutions  
物理学报. 2021, 70(10): 107303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202094>

基于HfO<sub>2</sub>插层的Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基金属-绝缘体-半导体结构日盲紫外光电探测器

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based metal-insulator-semiconductor solar-blind ultraviolet photodetector with HfO<sub>2</sub> inserting layer  
物理学报. 2023, 72(9): 097302 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222222>