

## 退火温度对氧化镓薄膜及紫外探测器性能的影响\*

落巨鑫 高红丽 邓金祥<sup>†</sup> 任家辉 张庆 李瑞东 孟雪

(北京工业大学理学部物理系, 北京 100124)

(2022年8月31日收到; 2022年10月11日收到修改稿)

采用射频磁控溅射法在石英基底上制备 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜, 并在氩气气氛中控制不同的退火温度进行后退火, 通过对样品的晶体结构、透射率、表面形貌和光学带隙等性质进行测试分析, 发现退火工艺可以提升薄膜的结晶质量, 但同时高温退火也容易使得薄膜中的氧元素逸出薄膜外形成氧空位, 选取 800 °C 退火后样品制备成金属-半导体-金属 (metal-semiconductor-metal, MSM) 型光电探测器件, 并与未退火样品器件对比发现在 1.1 V 的反向偏压下, 800 °C 的光暗电流比为 1021.3、响应度为 0.106 A/W、比探测率为  $1.61 \times 10^{12}$  Jones, 分别是未退火器件的 7.5, 195 和 38.3 倍, 外量子效率相较于未退火样品提升了 51.6%, 上升时间 (0.19/0.48 s) 相较于未退火样品 (0.93/0.93 s) 减小, 下降时间 (0.64/0.72 s) 与未退火样品 (0.45/0.49 s) 相比有所增大, 表明氧空位的增加可以减缓光生载流子的复合来达到延长载流子寿命的效果, 最后详细分析了退火后氧空位的增多导致探测器性能参数提高的机理.

**关键词:** 氧化镓, 射频磁控溅射, 后退火温度, 日盲探测器**PACS:** 85.30.-z, 85.60.Gz, 06.30.Ft, 07.30.Kf**DOI:** 10.7498/aps.72.20221716

## 1 引言

日盲光电探测器 (吸收波长范围 200—280 nm 的探测器) 由于在大气层以下受到太阳光的辐射噪声极小而受到越来越多的关注<sup>[1]</sup>, 目前应用技术较为成熟的日盲探测器材料多为硅基材料, 然而由于这类材料本身禁带宽度较窄的局限性, 大多需要附加价格较为昂贵的滤光偏振附件, 才能达到效果, 并不太适合在该领域大规模使用<sup>[2]</sup>. 因而许多学者开始研究通过利用宽带隙半导体材料制备日盲光电探测器<sup>[3–5]</sup>, 当前探究较为成功且常见的有 AlGaN<sup>[6]</sup>, MgZnO<sup>[7]</sup> 等材料, 但是这些材料也有制备价格昂贵、需要通过精确掺杂其他元素的方式来调节光学带隙来达到预期吸收波长范围等的不足之处<sup>[8]</sup>. 因此, 寻找成本低廉且具有相似性质的宽带隙半导体材料具有重要意义. 氧化镓作为一种宽

直接带隙半导体材料, 物理性质卓越<sup>[9]</sup>, 由于其带隙值为 4.9 eV 左右, 天然处于日盲区, 且易与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 构成熔融半导体完成对日盲区的全覆盖<sup>[10]</sup>, 是一种特别适合的光电探测器材料, 常被用于制备深紫外区域的工作器件中.

氧化镓的制备已经较为成熟, 常见的方式有金属有机化学气相沉积 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)、分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE)、射频磁控溅射 (RF magnetron sputtering)、脉冲激光沉积 (pulse laser deposition, PLD) 以及近年兴起的溶胶凝胶 (sol-gel) 法<sup>[11–15]</sup>. 其中, 射频磁控溅射法具有简单且成品质量较好等优点, 已有大量利用这种方法对氧化镓的制备、掺杂等方式进行的研究<sup>[16–18]</sup>. 在后退火操作方面, 许多学者主要关注通过退火工艺对氧化镓薄膜样品的微观结构改变以及带来的物理性质的影响, 并没有与探测器性能联系起来考虑, 例如, Goyal 等<sup>[19]</sup>

\* 北京市科技新星计划 (批准号: Z211100002121079) 和北京市自然科学基金 (批准号: 4192016, 4102014) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: jdeng@bjut.edu.cn

报道了退火温度对 PLD 法制备氧化镓的微观结构影响, 退火温度的升高会带来蓝宝石基底的 Al 扩散从而影响薄膜光学带隙; Feng 等<sup>[20]</sup> 和 Tien 等<sup>[21]</sup> 揭示了退火气氛相关的最新报道, 在空气和 O<sub>2</sub> 中后退火降低了样品中的缺氧性, 而在 N<sub>2</sub> 中退火促进了氧元素的离解和 N 原子的掺入, 提高导电性; Singh 等<sup>[22]</sup> 解释了在空气中高温退火导致空气中的 C 掺杂, 尤其是在 1000 °C 以上时, 空气中的 C 元素促进更多高质量的单斜 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成等. 在探测器性能方面, Yu 等<sup>[23]</sup> 探究退火温度对 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/4H-SiC 异质结探测器的性能影响, 但是由于异质结型探测器更关注两种材料接触面形成的耗尽区少数载流子移动, 因而主要关注了对于两种材料接触面的改善, 并没有对氧化镓薄膜本身退火对探测器性能影响做探究且主要在氧气气氛下退火. 此外, 虽然在改进氧化镓本身材料质量进而影响所制备的金属-半导体-金属 (metal-semiconductor-metal, MSM) 探测器性能的方面的报道有很多, 但是考虑在缺氧环境下, 退火工艺对于氧化镓 MSM 探测器的参数影响以及机理的探究较少.

在本工作中, 利用射频磁控溅射的方法制备高质量的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜, 并在氩气中进行后退火, 使用各种表征方法深入分析了相同气氛下退火温度对薄膜的性能影响, 并发现了 Wang 等<sup>[24]</sup> 所提出的氧化镓薄膜在缺氧的环境中退火, 容易导致氧元素逸散出薄膜外, 在薄膜中形成氧空位缺陷的现象. 选取了综合性质最适合的 800 °C 薄膜样品制备成 MSM 紫外光电探测器器件进行电学测试, 并计算相关探测器性能参数, 结果表明退火后制备的器件性能具有很大的提升.

## 2 实验方法

### 2.1 样品制备

采用 JGP-450A 射频磁控溅射系统, 通过直径为 2 in (1 in = 2.54 cm) 的氧化镓陶瓷靶 (纯度 99.99%), 在石英基底上沉积氧化镓薄膜. 在开始沉积前, 将石英基底依次浸入丙酮、乙醇以及去离子水超声清洗 15 min, 以去除石英基底表面污渍. 在室温下, 于系统内的高真空环境中通入高纯氩气, 气体流量为 40 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 工作压力为 1.0 Pa, 射频功率为 150 W, 靶基距为 5 cm, 沉积厚度约为 200 nm. 沉积后使用高温管式退火

炉, 在 15 Pa 恒定气压, 氩气气氛中恒温退火 2 h, 分别设置退火温度为 600, 700, 800 以及 900 °C, 并采用未退火样品 (25 °C) 进行对比, 得到 5 种不同退火温度对比的氧化镓薄膜样品.

### 2.2 性能表征

采用 XD-3 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析薄膜的晶体结构以及结晶情况, 使用 Veeco-Multimode 型原子力显微镜 (AFM) 表征样品表面形态和粗糙度, 应用 UV-3600 型紫外-可见分光光度计测试薄膜光学性质, 采用 ESCALAB Xi+ 型 X 射线光电子能谱仪测试样品中氧空位含量. 为了解退火对于薄膜的光电性质的影响, 采用直流磁控溅射法在样品表面沉积约 80 nm 厚度的 Au 叉指电极, 制备 MSM 器件 (包含一层半导体薄膜和两个相互交叉的金属电极, 指长 2.8 mm, 指宽 0.25 mm, 指间距为 0.25 mm, 构成由两个背靠背的金属-半导体接触组成的器件), 器件结构如图 1 所示, 其中本工作采用的有效光照面积为中间部分两个叉指电极之间的缝隙裸露面积之和 (0.05 cm<sup>2</sup>). 并用 Keithley 2400 半导体测试仪测量电学特性.

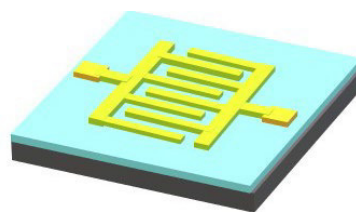


图 1 氧化镓 MSM 探测器器件结构图

Fig. 1. The device structure of the gallium oxide MSM detector.

## 3 实验结果与讨论

图 2 为在不同温度退火后的氧化镓薄膜的 XRD 图像, 参照氧化镓标准比对卡 (PDF#76-0573), 发现制备的样品为  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 且在所有样品在  $2\theta = 37.8^\circ$  和  $44.2^\circ$  均有衍射峰, 分别对应氧化镓的 ( $\bar{3}11$ ) 和 ( $\bar{6}01$ ). 随着退火温度的升高, 从 700 °C 开始, 在  $2\theta = 64.5^\circ$  和  $77.6^\circ$  对应于氧化镓 (512) 和 (603) 的衍射峰, 在  $2\theta = 73.5^\circ$  出现 (421) 的衍射峰, 并在温度继续升高后消失, 退火温度为 900 °C 样品同时在  $2\theta = 70.6^\circ$  出现氧化镓 ( $\bar{8}03$ ) 的衍射峰, 表明随着退火温度的升高, 样品伴随着再结晶呈现更多的晶态. 原因是在退火过程中, 会使得样

品中的粒子获得能量而更容易迁移到能量最低位置, 从而改善薄膜结晶质量.

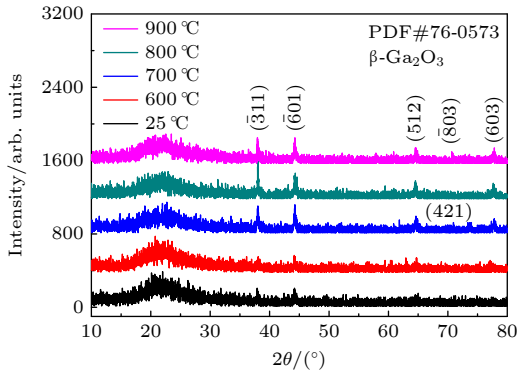


图 2 不同退火温度的 XRD 图谱  
Fig. 2. XRD patterns at different annealing temperatures.

图 3(a) 展示了不同退火温度样品的 (311) 峰的  $2\theta$  角的半峰宽 (FWHM) 和衍射峰的强度值, 可以看出峰强随着退火温度的升高先升高后降低, 在退火温度达到 800 °C 时, 达到最高 414 强度的峰值. 在半高宽参数方面, 可以看到随着退火温度升高, 半峰宽降低至 800 °C 样品的 0.179° 最低值后开始升高, 而半峰宽越低, 代表晶粒尺寸越大, 结晶性能越好. 根据 Scherrer 公式

$$D = \frac{0.94\lambda}{B \cos \theta}$$

可以得到平均晶粒尺寸 (见图 3(b)) 所示,  $D$  为平均晶粒尺寸 (nm)、 $\lambda$  为 X 射线入射波长 (Cu, 0.15418 nm)、 $B$  是半峰宽 (rad)、 $\theta$  为 Bragg 衍射角 (rad). 计算结果得知晶粒尺寸随着退火温度的升高呈现先升高后降低的趋势, 于 800 °C 样品达

到最高值 49.0 nm. 综上, 可以判断出随着退火温度的升高, 氧化镓薄膜的结晶质量逐渐变好, 其中 800 °C 样品结晶质量最好, 900 °C 样品质量开始变差, 结合 Feng 等<sup>[20]</sup> 和 Tien 等<sup>[21]</sup> 关于退火气氛的探究工作, 推测是由两个机理的共同作用: 1) 随着退火温度的升高, 薄膜中的粒子会获得能量移动到最优位置, 使得晶体粒子重新排列组合, 提升薄膜结晶质量; 2) 在氩气气氛中退火会使得薄膜中的氧元素更容易以氧气的形式逸散出薄膜外, 从而使得薄膜氧空位缺陷增多, 降低薄膜结晶质量. 在退火温度低于 800 °C 时, 机理 1 占主导地位, 因此薄膜的平均晶粒尺寸随着退火温度升高而逐渐增大, 当退火温度高 800 °C 以后, 机理 2 成为主要因素, 900 °C 的薄膜晶粒尺寸开始变小.

图 4 为不同退火温度 (600, 700, 800 和 900 °C) 的 2  $\mu\text{m}$  范围的 AFM 二维图像以及均方根粗糙度 (RMS) 整合图像, 可以看出随着退火温度的升高, 样品的表面粗糙度整体呈现下降的趋势, 与图 3(b) 中随着退火温度升高, 薄膜平均晶粒尺寸整体上升的趋势相对应, 表明样品结晶质量的提高可以使得薄膜表面趋于平缓, 归因于逐渐增大的晶粒发生聚合, 在样品表面形成致密的小颗粒导致粗糙度降低<sup>[21]</sup>, 而 800 °C 的 RMS 值异常增大的情况, 结合图 4(c) 可以归因于在薄膜表面形成较大的岛状团聚聚合.

图 5(a) 是不同退火温度样品的光学透射率图谱, 可以看出所有样品在可见光区域均有 75% 以上的透过率, 内置插图光学吸收边图像, 所有样品的吸收边均在深紫外区域, 且相较于未退火样品, 退火样品的吸收边发生蓝移现象, 表明对样品

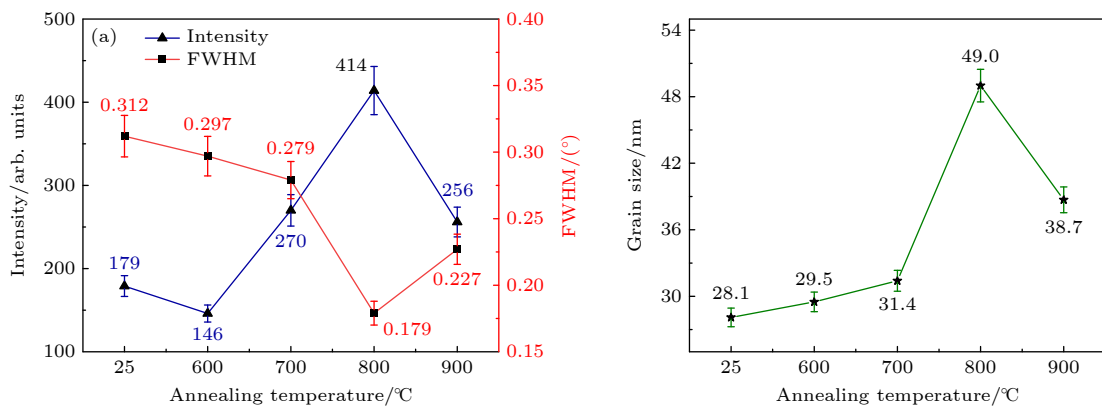


图 3 (a) 不同退火温度下的半峰宽和峰强度图像; (b) 不同退火温度的平均晶粒尺寸图像

Fig. 3. (a) Images of the half-peak width and peak intensity at different annealing temperatures; (b) images of average grain size at different annealing temperatures.

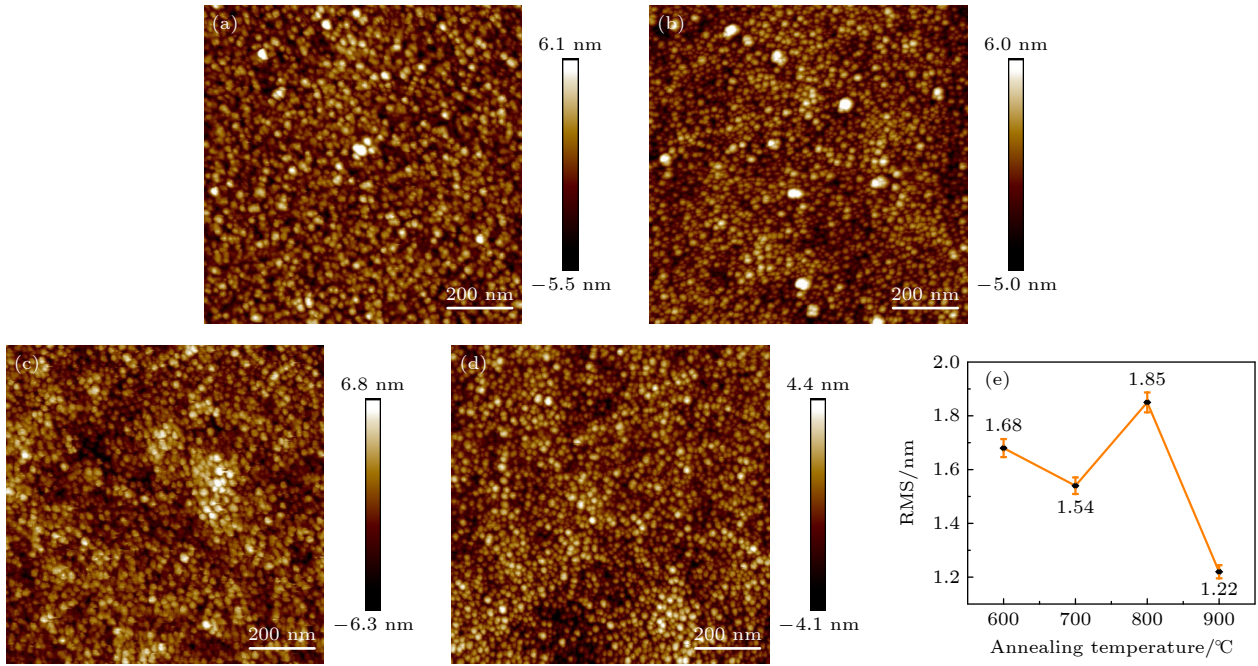


图 4 退火温度分别为 600 °C (a), 700 °C (b), 800 °C (c) 和 900 °C (d) 的 AFM 图像, 以及 4 个样品的均方根粗糙度图像 (e)  
 Fig. 4. AFM images of annealing temperatures of 600 °C (a), 700 °C (b), 800 °C (c) and 900 °C (d), and RMS roughness images (e) of the four samples.

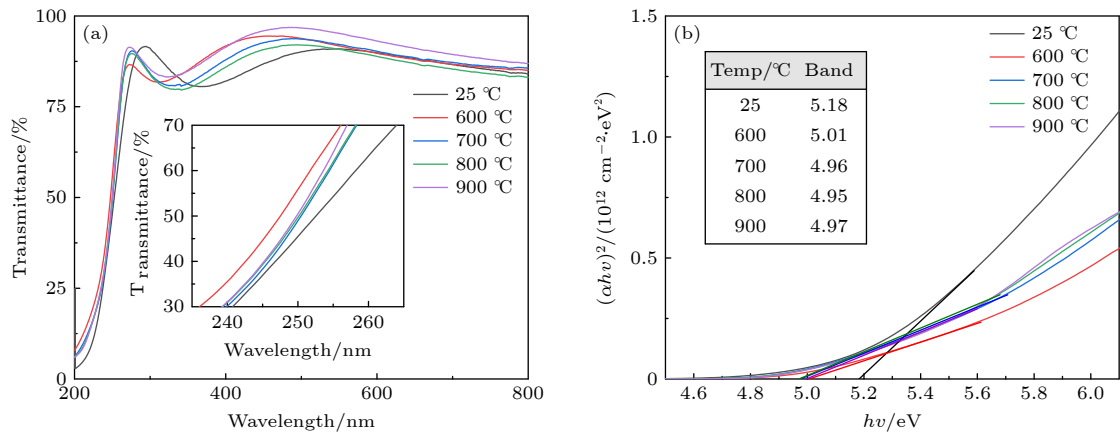


图 5 (a) 不同退火温度下的氧化镓薄膜透射光谱; (b) 不同退火温度薄膜样品光学带隙图像  
 Fig. 5. (a) Transmission spectra of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films at different annealing temperatures; (b) optical band gap images of thin films at different annealing temperatures.

在进行高温退火后会使得薄膜的结晶质量提升<sup>[25]</sup>. 而在退火样品中, 700—900 °C 样品相较于 600 °C, 吸收边红移, 归结原因有二: 1) 由于薄膜的平均晶粒尺寸会随着温度升高而加, 会导致吸收边红移; 2) 随着温度的升高, 薄膜中的氧元素更容易逸散在退火气氛中, 从而形成更多的氧空位缺陷, 导致晶粒分布开始不均匀化, 吸收边向低能量方向转移. 图 5(b) 是由 Tauc 关系式

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$$

外推得到的  $(\alpha hv)^2 - hv$  图像, 其中  $A$  是常数,  $hv$  是

光子能量,  $E_g$  是光学带隙,  $\alpha$  为吸收系数, 由公式

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

得到, 其中  $d$  为薄膜厚度 (nm)、 $T$  为透过率. 图 5 中插入的表格为计算得到的样品光学带隙值  $E_g$ , 可以看到所有样品的禁带宽度均在 4.9 eV 左右, 符合氧化镓禁带宽度理论值.

图 6 是沉积态样品和不同退火温度  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜样品的 XPS 测量谱和  $\text{O}_{1s}$  精细谱, 由  $\text{C}_{1s}$  峰校准, 参考 Wang 等<sup>[24]</sup> 的结合能校准方法,  $\text{C}_{1s}$  的

结合能峰值设定为 285.47 eV. 由图 6(a) 可以看出, 这些样品均具有 Ga, O 和 C 的峰且并没有其他元素峰的增加. 为了研究退火温度对于  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜样品中氧空位的影响, 针对  $\text{O}_{1s}$  峰进行研究, 分为 3 个峰, 结合能为 531.6—531.9 eV 的最强峰对应晶格氧 ( $\text{O}_L$ ), 结合能在 533 eV 左右的峰与氧空位 ( $\text{O}_V$ ) 有关, 而结合能最低的约 530—531 eV 的峰对应于表面吸附氧 ( $\text{O}_S$ ). 其中, 峰面积的占比可以表征样品中各种氧的含量, 由图 6(b), (c) 可以发现: 沉积态 (25 °C) 的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜样品  $\text{O}_V$  峰面积占比为 1.76%,  $\text{O}_S$  峰面积占比为 1.77%, 随着退火温度的升高,  $\text{O}_V$  峰面积占比逐渐升高至 3.08%,  $\text{O}_S$  峰面积占比降低至 0.50%, 表明在缺氧的环境下高温退火, 会增大样品中的氧空位浓度, 同时也会减少样品表面的吸附氧, 与 Wei 等<sup>[26]</sup> 的发现一致.

选取未退火样品 (25 °C) 和 800 °C 退火样品再利用直流磁控溅射法沉积 Au 电极, 制备成 MSM 器件. 分别在黑暗环境下和 254 nm 紫外光照射环境下, 外加 -5—5 V 的外置偏压, 测试样品  $I$ - $V$  特性, 其中紫外光源距离样品表面 5 cm 高度. 测试结果如图 7 所示, 其中图 7(a) 为室温下生长样品  $I$ - $V$  图像, 插图是半对数图像, 可以看出 Au 电极与氧化镓样品表面呈现肖特基接触, 在 -1.1 V 偏压下, 暗电流为 -0.26 nA 数量级, 光电流则为 -3.57 nA 数量级, 光暗电流比 ( $\text{PDCR} = I_{254}/I_{\text{dark}}$ ) 达到最大为 136. 而图 7(b) 则是 800 °C 退火后器件的  $I$ - $V$  图像和半对数图像, 其中, 图像中的 0 点飘移现象 (即最低电流不在零偏压处的现象) 与电压扫描途径有关<sup>[27]</sup> (-5-0-5 V), 在 -1.1 V 偏压下暗电流为 -0.677 nA 数量级, 光电流为 -691.4 nA 数

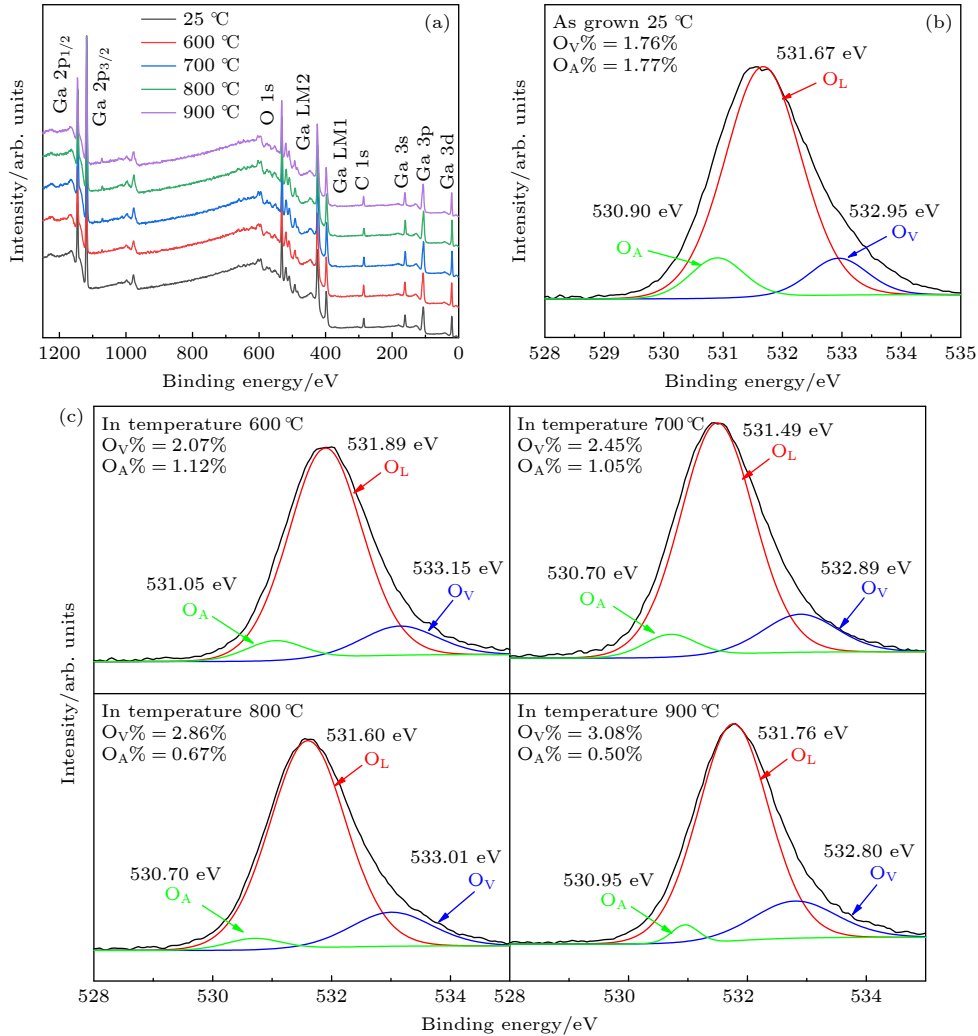


图 6 不同退火温度下薄膜样品的 XPS 测量全谱 (a) 以及沉积态 (b) 和退火样品 (c) 的  $\text{O}_{1s}$  精细谱

Fig. 6. XPS survey spectra (a) and high-resolution  $\text{O}_{1s}$  spectra for the as-grown (b), in different annealing temperatures (c) of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  film.

量级, 光暗电流比达到最大为 1021.3. 特别注意的是图 7(b) 的  $I_{254}$  在 0—5 V 的电压逐渐增大的过程中出现先缓慢增长, 在 2 V 左右出现急速增大的现象是由于 800 °C 薄膜样品中较多的氧空位缺陷作用导致的. 参考图 8(a), 当在样品表面附加光照后, 薄膜在吸收光子后产生大量光生载流子, 光生电子的去向主要有两种: 1) 直接跃迁过禁带到达导带附近; 2) 在跃迁过程中被大量的氧空位束缚. 在附加的偏压较低时, 给予光生电子的电场能量不足以使得其脱离氧空位的束缚, 因此光电流随电压的增速较为缓慢, 当外加偏压达到 2 V 时, 对光生

载流子附加的电场能量刚好可以使得大量载流子可以摆脱氧空位缺陷束缚, 此时路径 2 的作用就相对很小, 因而出现电流急剧增加的现象. 图 7(c), (d) 分别为两个器件在 5 V 偏压下的瞬态响应  $I$ - $T$  图像, 采用间隔 10 s 开关光源的方法测得, 可以看出两个器件均具有较强的信号稳定性.

对于光电探测器的性能参数进行讨论, 其中响应度是被用来表征探测器灵敏度的参量, 说明在确定光信号下, 探测用来转化有用电信号的能力, 可以用公式<sup>[27]</sup>

$$R_{\lambda} = (I_{\lambda} - I_d) / SP_{\lambda}$$

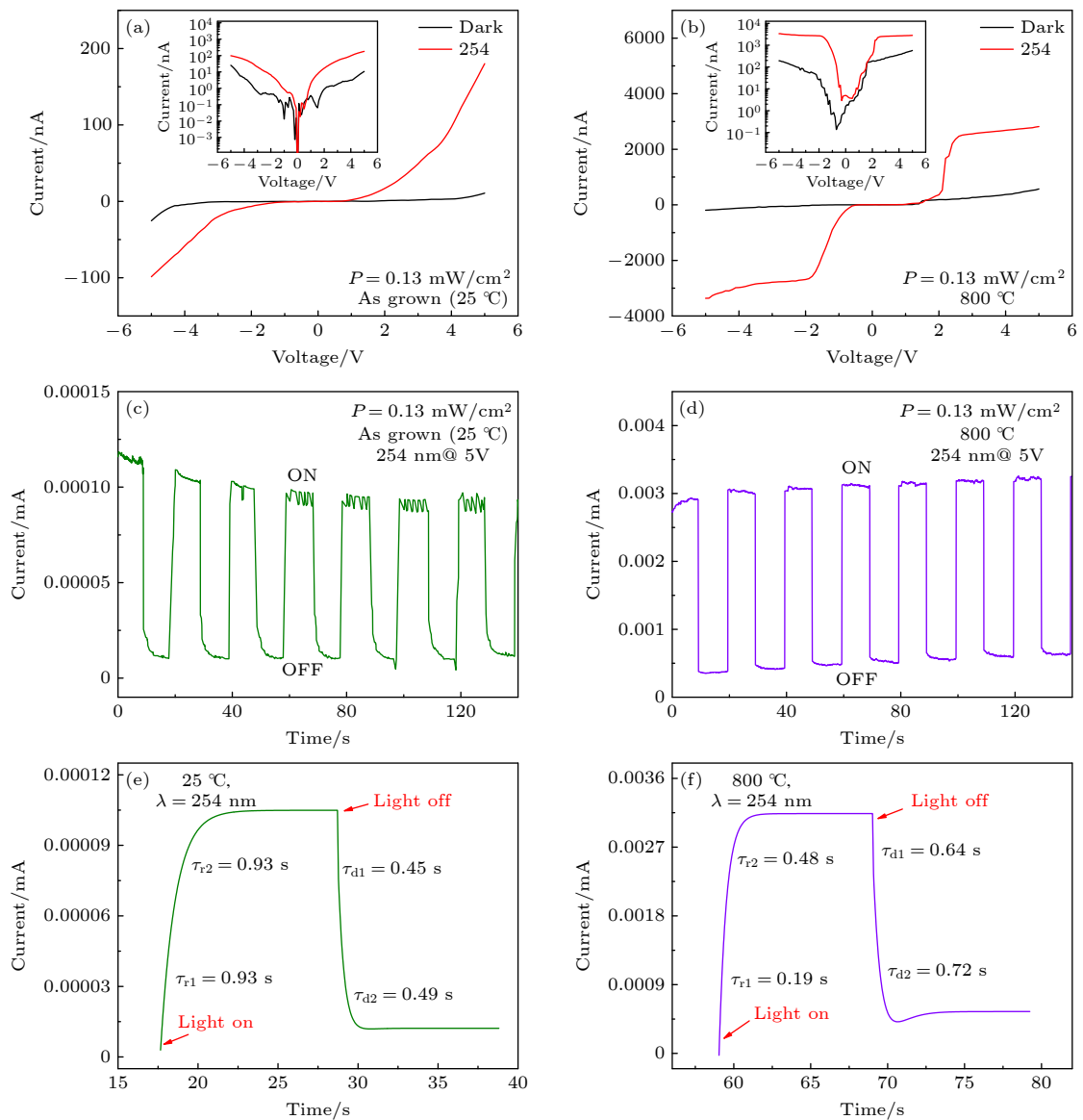


图 7 室温下生长样品 (a) 和 800 °C 退火样品 (b) 在黑暗环境下及 254 nm 紫外光源照射下的  $I$ - $V$  图像和半对数图像以及在 5 V 偏压下, 25 °C (c), 800 °C (d) 的  $I$ - $T$  图像及其双指数拟合  $I$ - $T$  图像 (e) 和 (f)

Fig. 7.  $I$ - $V$  images and semi-logarithmic images of samples grown at room temperature (a) and annealed at 800 °C (b) in the dark under 254 nm UV light source and under 5 V bias, the  $I$ - $T$  image of 25 °C (c), 800 °C (d) and its bi-exponential fitting  $I$ - $T$  images (e), (f).

求得, 其中  $R_\lambda$  是响应度,  $I_\lambda$  是光电流,  $I_d$  是暗电流,  $S$  是有效光照面积 ( $0.05 \text{ cm}^2$ ),  $P_\lambda$  是光源照度. 外量子效率指每个入射光子所产生的电子-空穴对的数目, 可由公式<sup>[28]</sup>

$$\text{EQE} = R_\lambda hc / (q\lambda) = 1240 R_\lambda / \lambda$$

求得, EQE 是外量子效率,  $R_\lambda$  是响应度,  $\lambda$  是入射光波长.

响应速度可以通过对  $I$ - $T$  图像的上升和衰减过程进行二阶指数方程拟合得到, 如图 7(e), (f) 所示, 方程为

$$I = I_0 + Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2},$$

其中,  $I_0$  和  $t$  分别是稳态光电流和时间,  $A$  和  $B$  为常数,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  是弛豫时间常数, 所得结果如表 1 所示,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  样品相较于未退火样品, 上升时间缩短, 反应速度加快, 下降时间增大, 速度变小, 这种情况可以由图 8 说明, 当光照后, 参考图 8(a), 由于  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  样品具有较窄禁带宽度, 从而使得产生的光生电子更容易越过禁带到达导带 (路径 1), 因此  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  样品的上升时间常数 ( $\tau_{r1}$ ,  $\tau_{r2}$ ) 比未退火样品的上升时间常数时间小, 上升速度更快. 在光关闭后, 参考图 8(b) 位于导带的光生电子和价带的空穴趋于复合, 此时氧空位的存在会减缓复合过程 (路径 2), 由于  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  样品中的氧空位较多, 因而光生载流

表 1 在  $5 \text{ V}$  偏压下  $I$ - $T$  双指数拟合图像响应时间参数表

Table 1.  $I$ - $T$  Bi-exponential fitted image response time parameters at  $5 \text{ V}$  bias.

Photodetector	$\tau_{r1}/\text{s}$	$\tau_{r2}/\text{s}$	$\tau_{d1}/\text{s}$	$\tau_{d2}/\text{s}$
$25 \text{ }^\circ\text{C}$	0.93	0.93	0.45	0.49
$800 \text{ }^\circ\text{C}$	0.19	0.48	0.64	0.72

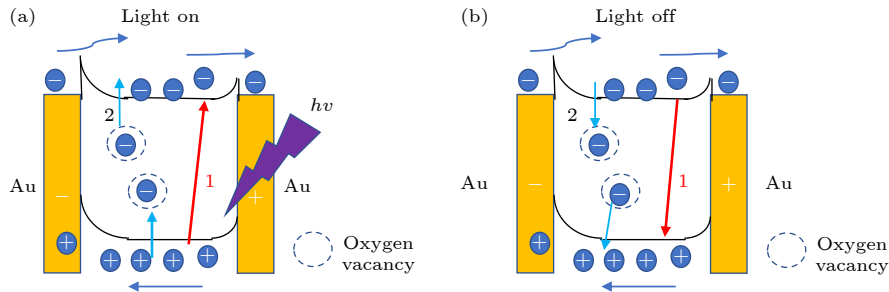


图 8 光开启时 (a) 和光关闭后 (b) 氧化镓 MSM 器件能带示意图, 途径 1 表示光生载流子的产生 (a) 与复合 (b), 途径 2 表示氧空位缺陷捕获 (a) 和释放 (b) 光生电子

Fig. 8. Schematic diagram of the energy band of the gallium oxide MSM device when the light is turned on (a) and after the light is turned off (b). Pathway 1 represents the generation (a) and recombination (b) of photogenerated carriers, and pathway 2 represents oxygen vacancy defect trapping (a) and release (b) photogenerated electrons.

子的复合过程会慢许多, 表现为  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  样品的下降时间常数 ( $\tau_{d1}$ ,  $\tau_{d2}$ ) 比较大, 下降速度更慢.

探测器的品质因数是等效噪声功率 (NEP), 即使探测器能够区分噪声的最小光功率, 定义式<sup>[29]</sup> 为

$$\text{NEP} = (S\Delta f)^{1/2} / D^*,$$

其中,  $S$  是有效光照面积 ( $\text{cm}^2$ ),  $\Delta f$  是电子带宽, 也叫通频带宽度 (Hz),  $D^*$  是归一化探测率 (比探测率), 被用来表征探测器探测最小光信号的能力, 探测率越大, 能力越强, 因此

$$D^* = (S\Delta f)^{1/2} R_\lambda,$$

其中  $R_\lambda$  是指与噪声电流相同条件下测量的响应度. 对于氧化物光电探测器而言, 限制探测率的噪声包括暗电流的散粒噪声、约翰逊噪声 (Johnson noise) 以及热波动闪烁噪声, 一般认为由暗电流产生的散粒噪声是噪声的主要贡献者, 因此比探测率公式可以近似为

$$D^* = \frac{R_\lambda}{\sqrt{2qJ_d}},$$

其中  $D^*$  为比探测率,  $R_\lambda$  是响应度,  $q$  是电子电荷绝对值 ( $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ),  $J_d$  为暗电流密度. 求得的两个样品在  $-1.1 \text{ V}$  偏压下的光电探测器性能参数如表 2 所示, 发现  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  退火样品器件性能比  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  未退火样品均有较大幅度提升. 表 3 对比了当前各类  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基薄膜 MSM 结构的日盲探测器性能参数. 为了控制成本, 选择采用更为经济的石英基底, 受限于石英基底与氧化镓薄膜匹配的程度低于蓝宝石基底, 本工作的探测器性能相较于目前最优性能参数还有一些差距, 拥有较好的光暗电流比 (PDCR) 和探测率 ( $D^*$ ).

表 2 在-1.1 V 偏压下的探测器参数汇总表

Table 2. Summary table of detector parameters at -1.1 V bias.

Photodetector	$I_{\text{dark}}/\text{nA}$	PDCR( $I_{254}/I_{\text{dark}}$ )	$R_{\lambda}/(\text{A}\cdot\text{W}^{-1})$	EQE/%	$D^*/\text{Jones}$
25 °C	0.0262	136	$5.54 \times 10^{-4}$	0.2	$4.21 \times 10^{10}$
800 °C	0.677	1021.3	0.106	51.8	$1.61 \times 10^{12}$

表 3 当前氧化镓基 MSM 结构光电探测器主要性能参数汇总表

Table 3. Comparison of main performance parameters of current gallium oxide-based MSM photodetectors.

Photodetector	Method	$I_{\text{d}}/\text{nA}$	PDCR	$R_{254}/(\text{A}\cdot\text{W}^{-1})$	$D^*/\text{Jones}$	Ref.
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sol-gel	0.125@15 V	673	0.04	$4.6 \times 10^{11}$	[14]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC	Sputtering	7.6@10 V	383	2.6	$1.6 \times 10^{12}$	[17]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PLD	0.1@20 V	520	60	—	[27]
N:Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sputtering	0.01@10 V	—	0.013	$6.1 \times 10^{10}$	[30]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MOCVD	0.17@10 V	4.53	9.4	$0.17 \times 10^{12}$	[31]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sputtering	$8.2 \times 10^{-5}$ @10 V	$3.58 \times 10^5$	1.93	$6.53 \times 10^{13}$	[32]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Quartz	Sputtering	0.677@1.1 V	1021.3	0.106	$1.61 \times 10^{12}$	This work

氧化镓的氧空位可以影响光电导增益, 氧空位是有效的电子陷阱中心, 是由金属氧化物中脱去一个氧原子形成的点缺陷, 一般带正电. 当薄膜受到光照而激发光生载流子后, 由于氧空位 ( $\text{Vo}^{2+}$ ) 可以和光生电子之间有势能存在, 从而可以捕获电子, 继而阻碍空穴的消失以维持原来的电中性, 以达到减缓光生电子与空穴的复合, 提高载流子的寿命的效果, 光生载流子寿命越长, 光增益和响应就越好 [33]. 因此, 800 °C 样品相较于未退火样品的氧空位浓度较高, 导致本征载流子浓度相对较高, 在未光照时, 表现出暗电流高一个数量级左右的现象; 在光照后, 依据载流子产生与复合过程原理, 由于 800 °C 样品的光学带隙 (4.95 eV) 相比于未退火样品 (5.18 eV) 更加接近半导体材料吸收光子能量产生光生载流子的理论值 ( $hc/\lambda = 1240/254 = 4.89$  eV), 因此容易产生更多的光生载流子, 同时在光生载流子传输过程中会伴随着复合过程, 氧空位的存在可以减缓光生载流子的复合, 由于 800 °C 样品含有较多的氧空位存在, 会更多的阻碍光生载流子的复合, 使得光生载流子寿命较长, 在相同的条件下, 会有更多的光生载流子参与传输过程, 因此, 800 °C 样品具有更高的光电流. 由探测器参数计算公式可以看出, 器件的光暗电流比参数占主要因素, 而 800 °C 样品具有更大的光暗电流比, 因此, 800 °C 样品相比未退火样品具有更高的探测器参数.

## 4 结 论

采用射频磁控溅射法在石英基底上沉积氧化镓薄膜, 在相同的氩气气氛中, 设置不同的退火温度, 对薄膜进行后退火处理, 并选取未退火样品和性能最佳的 800 °C 退火样品制备氧化镓 MSM 光电探测器. 研究表明, 后退火处理会提高氧化镓薄膜的结晶性能, 但也会随着退火温度的升高, 薄膜中的氧元素会更容易逸散出薄膜外, 形成更多的氧空位缺陷; 氧化镓薄膜具有很高的可见透明性, 退火操作会使得薄膜吸收边蓝移, 薄膜质量提高; 随着退火温度的升高, 薄膜表面粗糙度整体逐渐趋于下降趋势, 表面逐渐平缓; 在制备的探测器性能方面, 在氧化镓薄膜 800 °C 退火后, 相较于未退火样品, 在 1.1 V 的反向偏压下, 光暗电流比提升约 7.5 倍, 紫外光响应度提升约 195 倍, 外量子效率提升 51.6%, 比探测率是未退火样品的 38.3 倍, 表明氧化镓薄膜在 800 °C 退火后制备的 MSM 探测器拥有更高的探测性能参数和更好的效果.

## 参考文献

- [1] Liu X Z, Guo P, Sheng T, Qian L X, Zhang W L, Li Y R 2016 *Opt. Mater.* **51** 203
- [2] Xu J J, Zheng W, Huang F 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 8753
- [3] Wang H, Ma J, Cong L, Zhou H, Li P, Fei L, Li B, Xu H, Liu Y 2021 *Mater. Today Phys.* **20** 100464
- [4] Xie C, Lu X T, Liang Y, Chen H H, Wang L, Wu C Y, Wu D, Yang W H, Luo L B 2021 *J. Mater. Sci. Technol.* **72** 189



- [5] Guo X C, Hao N H, Guo D Y, Wu Z P, An Y H, Chu X L, Li L H, Li P G, Lei M, Tang W H 2016 *J. Alloys Compd.* **660** 136
- [6] Lu N Y, Gu Y, Weng Y Y, Da Z C, Ding Y 2019 *Mater. Res. Express* **6** 095033
- [7] Wang L, Gu D W, Shen L J 2017 *Solid State Sci.* **72** 10
- [8] Yu M, Wang H Q, Wei W, Peng B, Yuan L, Hu J C, Zhang Y M, Jia R X 2021 *Appl. Surf. Sci.* **568** 150826
- [9] Ghosh S, Baral M, Kamparath R, Singh S D, Gangul T 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 251603
- [10] Kaur D, Kumar M 2021 *Adv. Opt. Mater.* **3** 2002160
- [11] Wang D, Ma X C, Xiao H D, Chen R R, Le Yong, Luan C N, Zhang B, Ma J 2022 *Mater. Res. Bull.* **149** 111718
- [12] Mukhopadhyay P, Hatipoglu I, Sakthivel T S, Hunter D A, Edwards P R, Martin R W, Naresh-Kumar G, Seal S, Schoenfeld W V 2021 *Adv. Photonics Res.* **2** 2000067
- [13] Jeong S H, Vu Ti K O, Kim E K 2021 *J. Alloys Compd.* **877** 160291
- [14] Yu M, Lv C D, Yu J G, Shen Y M, Yuan L, Hu J C, Zhang S N, Cheng H J, Zhang Y M, Jia R X 2020 *Mater. Today Commun.* **25** 101532
- [15] Shen H, Yin Y N, Tian K, Baskaran K, Duan L B, Zhao X R, Tiwari A 2018 *J. Alloys Compd.* **766** 601
- [16] Patila V, Lee B T, Jeong S H 2022 *J. Alloys Compd.* **894** 162551
- [17] Li M Q, Yang N, Wang G G, Zhang H Y, Han J C 2019 *Appl. Surf. Sci.* **471** 694
- [18] Zhang Y J, Yan J L, Li Q S, Qu C, Zhang L Y, Li T 2011 *Physica B* **406** 3079
- [19] Goyal A, Yadav B S, Thakur O P, Kapoor A K, Muralidharan R 2014 *J. Alloys Compd.* **583** 214
- [20] Feng Z Q, Huang L, Feng Q, Li X, Zhang H, Tang W h, Zhang J C, Hao Y 2018 *Opt. Mater. Express* **8** 2229
- [21] Tien C H, Hsiao B W, Chen C M, Chen M I, Chiang J L, Wu D S 2020 *Ceram. Int.* **46** 24147
- [22] Singh A K, Gupta M, Sathe V, Katharria Y S 2021 *Superlattice Microst.* **156** 106976
- [23] Yu J G, Nie Z Z, Dong L P, Yuan L, Li D J, Huang Y, Zhang L C, Zhang Y M, Jia R X 2019 *J. Alloys Compd.* **798** 458
- [24] Wang H Y, Tang C M, Yang W J, Zhao J J, Liu L H, Mu J X, Zhang Y P, Zeng C Y 2022 *Ceram. Int.* **48** 3481
- [25] Cui R R, Zhang J, Luo Z J, Guo X, Ding Z, Deng C Y 2021 *Chinese Phys. B* **2** 028505
- [26] Wei P, Zhu D M, Huang S S, Zhou W C, Luo F 2013 *Appl. Surf. Sci.* **285P** 577
- [27] Zhou H T, Cong L J, Ma J G, Chen M Z, Song D Y, Wang H B, Li P, Li B S, Xu H Y, Liu Y C 2020 *J. Alloys Compd.* **847** 156536
- [28] Han J F, Yang D Z, Ma D G, Qiao W Q, Wang Z Y 2019 *Org. Electron.* **68** 242
- [29] Gong, X, Tong M, Xia Y J, Cai W Z, Moon J S, Cao Y, Yu G, Shieh C L, Nilsson B, Heeger A J 2009 *Science* **325** 1665
- [30] 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]
- [31] Xu R, Ma X C, Chen Y H, Mei Y, Ying L Y, Zhang B P, Long H 2022 *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **144** 106621
- [32] Zhou S, Peng X, Liu H W, Zhang Z F, Ye L J, Li H L, Xiong Y Q, Niu L B, Chen F L, Fang L, Kong C Y, Li W J, Yang X, Zhang A H 2022 *Opt. Mater. Express* **12** 327
- [33] Wang Q L, Huang P, Liu Q, Li Y X, Qu Q L, Li M K, Homewood K P, Lu Y M, He Y B 2020 *J. Alloys Compd.* **834** 155036

# Effects of annealing temperature on properties of gallium oxide thin films and ultraviolet detectors<sup>\*</sup>

Luo Ju-Xin   Gao Hong-Li   Deng Jin-Xiang<sup>†</sup>   Ren Jia-Hui   Zhang Qing  
Li Rui-Dong   Meng Xue

(Department of Physics, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

( Received 31 August 2022; revised manuscript received 11 October 2022 )

## Abstract

In this work, gallium oxide ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) thin films are deposited on quartz substrates by radio frequency magnetron sputtering at room temperature and annealed in argon atmosphere at different temperatures. The influences of annealing temperatures in the argon atmosphere on crystal structure, transmittance, surface morphology, and optical band gap of the samples are investigated in detail. It is found that the annealing process can improve the crystalline quality of the film, but high-temperature annealing can also easily cause oxygen elements in the film to escape from the film to form oxygen vacancies, which is evidenced by XPS test results. To obtain the effect of the annealing process on the performance of gallium oxide thin film detector, the metal-semiconductor-metal (MSM) photodetector based on the sample annealed at 800 °C, which is compared with untreated sample operated at a reverse bias voltage of 1.1 V, can achieve excellent comprehensive photo-detection properties for 254 nm ultraviolet light: the light-dark current ratio ( $I_{254}/I_{\text{dark}}$ ), responsivity and specific detectivity are as high as 1021.3, 0.106 A/W and  $1.61 \times 10^{12}$  Jones, respectively, which are 7.5, 195 and 38.3 times those of the unannealed sample device. And the external quantum efficiency is improved by 51.6%. The rise time of sample detector (0.19/0.48 s) annealed at 800 °C decreases compared with that of the unannealed sample (0.93/0.93 s), and the descent time of 800 °C detector (0.64/0.72 s) increases compared with that of the unannealed sample (0.45/0.49 s), respectively. By comparing the parameters with those of other current gallium oxide-based MSM photodetectors, it is found that the detector parameters of this work have some gaps compared with the current optimal parameters, which is attributed to the fact that the quartz substrate is selected for this work and not the sapphire substrate that is better matching with gallium oxide, resulting in the poor quality of the film compared with that of the sample on the sapphire substrate, and in this work, the photodetector has the high light-dark current ratio (PDCR) and detection rate ( $D^*$ ). In the end, the mechanism of increasing oxygen vacancies after being annealed, which leads to the improvement of detector performance parameters, is analyzed in detail.

**Keywords:** gallium oxide, RF magnetron sputtering, post-annealing temperature, solar-blind photodetector

**PACS:** 85.30.-z, 85.60.Gz, 06.30.Ft, 07.30.Kf

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221716

<sup>\*</sup> Project supported by the Beijing New-star Plan of Science and Technology, China (Grant No. Z211100002121079) and the Natural Science Foundation of Beijing City, China (Grant Nos. 4192016, 4102014).

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



## 退火温度对氧化镓薄膜及紫外探测器性能的影响

落巨鑫 高红丽 邓金祥 任家辉 张庆 李瑞东 孟雪

### Effects of annealing temperature on properties of gallium oxide thin films and ultraviolet detectors

Luo Ju-Xin Gao Hong-Li Deng Jin-Xiang Ren Jia-Hui Zhang Qing Li Rui-Dong Meng Xue

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 028502 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221716

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221716>

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

超宽禁带半导体  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及深紫外透明电极、日盲探测器的研究进展

Ultra-wide bandgap semiconductor of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its research progress of deep ultraviolet transparent electrode and solar-blind photodetector

物理学报. 2019, 68(7): 078501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181845>

具有大光电导增益的氧化镓薄膜基深紫外探测器阵列

Gallium oxide thin film-based deep ultraviolet photodetector array with large photoconductive gain

物理学报. 2022, 71(20): 208501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220859>

势垒可调的氧化镓肖特基二极管

Barrier-tunable gallium oxide Schottky diode

物理学报. 2022, 71(3): 037301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211536>

N掺杂对 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜日盲紫外探测器性能的影响

Effect of N-doping on performance of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film solar-blind ultraviolet detector

物理学报. 2021, 70(17): 178503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210434>

基于机械剥离 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Ni/Au垂直结构肖特基器件的温度特性

Temperature dependent characteristics of Ni/Au vertical Schottky diode based on mechanically exfoliated beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal

物理学报. 2020, 69(13): 138501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200424>

基于云母衬底生长的非晶Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>柔性透明日盲紫外光探测器研究

Flexible transparent solar blind ultraviolet photodetector based on amorphous Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grown on mica substrate

物理学报. 2021, 70(23): 238502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211039>