材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021100201

溅射气压对氧化镓薄膜光学特性的影响

张芮馨，孙　辉，程　佳，刘子童，陈建金，沈龙海*

（沈阳理工大学 理学院，沈阳 110159）

摘　要： 采用射频磁控溅射法在石英衬底上制备了氧化镓（Ga_2O_3）薄膜。利用 X 射线衍射仪和紫外-可见-红外分光光度计分别对 Ga_2O_3 薄膜的晶体结构和光学带隙进行了表征，并在室温下测量了 Ga_2O_3 薄膜的光致发光（PL）谱。结果表明：制备的 Ga_2O_3 薄膜呈非晶态。吸收边随着溅射气压的增加先蓝移后红移，光学带隙值范围为 5.06～5.37 eV，溅射气压为 1 Pa 时，制备的 Ga_2O_3 薄膜具有最大的光学带隙。在 325 nm 激光激发下，400 nm 附近和 525 nm 附近处出现与缺陷能级相关的发光峰。

关键词： Ga_2O_3 薄膜；射频磁控溅射；晶体结构；光学带隙；光致发光

中图分类号： O471.4　**文章编号：** 1001－5868(2021)06－0875－04

Effect of Sputtering Pressure on Optical Properties of Ga_2O_3 Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

ZHANG Ruixin, SUN Hui, CHENG Jia, LIU Zitong, CHEN Jianjin, SHEN Longhai

(School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, CHN)

Abstract: Ga_2O_3 thin films were grown on quartz substrate by radio-frequency magnetron sputtering. The structure and optical bandgap of Ga_2O_3 films were characterized by X-ray diffraction and UV-Vis-IR spectroscopy, respectively. The photoluminescence (PL) spectra of Ga_2O_3 films were measured at room temperature. The results show that the deposited Ga_2O_3 films are amorphous. As the pressure increases, the optical absorption edge firstly shows blue shift and then switches to red shift. The optical bandgap value ranges from 4.96 to 5.30 eV. When the sputtering pressure is 1 Pa, the deposited Ga_2O_3 film has the largest optical band gap. Under the excitation of 325 nm laser, luminescence peaks related to defect energy levels appear near 400 and 525 nm.

Key words: Ga_2O_3 oxide thin films; radio frequency magnetron sputtering; crystal structure; optical bandgap; photoluminescence

0　引言

氧化镓（Ga_2O_3）是重要的宽禁带（4.5～4.9 eV）半导体光电材料[1]，具有熔点高、带隙宽以及在日盲紫外区域透过率高等优点，在深紫外光电探测器中具有潜在的应用前景[2]。近几年的研究发现，相比于单晶 Ga_2O_3 薄膜，基于非晶 Ga_2O_3 薄膜构建的深紫外光电探测器也具有较好的性能[3]。此外，非晶 Ga_2O_3 材料在存储器[4]、气体传感器[5]和辐射探测器[6]等领域具有广泛的应用。因此，对非晶 Ga_2O_3 光电性能的研究逐渐成为热点。

目前，制备 Ga_2O_3 薄膜的方法有脉冲气相沉积法[7]、热氧化法[8]、溶液-凝胶法[9]和磁控溅射法[10]等。其中，磁控溅射法制备的 Ga_2O_3 薄膜具有致密、均匀、结合力强等优点。在磁控溅射法制备 Ga_2O_3 薄膜的过程中，溅射气压、溅射功率、氧氩比

收稿日期：2021－10－02.

基金项目：辽宁省教育厅自然科学基金项目（LG201910）.

* **通信作者：**沈龙海

和衬底温度等条件都会影响薄膜的特性。Dong等[11]详细研究了氧分压对薄膜结构和光学性能的影响。Ramana等[12]研究了衬底温度对薄膜结构和光学性能的影响。Wang等[13]研究了不同溅射功率下Ga_2O_3薄膜的结构和光学性能。目前有关多晶Ga_2O_3薄膜的制备、结构和特性的研究相对较多，而针对非晶Ga_2O_3薄膜光学带隙及发光机制的研究相对较少。因此，本文采用射频磁控溅射法在石英衬底上制备非晶Ga_2O_3薄膜，研究溅射气压对薄膜光学特性的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用射频磁控溅射法在石英衬底上制备了Ga_2O_3薄膜。采用纯度为99.999%的氧化镓陶瓷靶，靶材的直径和厚度分别为50.8和3 mm，靶基距固定为70 mm，工作气体为氩气和氧气。实验过程中本体真空度为1.4×10^{-3} Pa，衬底温度为室温。实验前，先对衬底进行20 min超声清洗，然后用氮气枪吹干后立即放入溅射系统进样室。在正式溅射前先进行10 min预溅射，目的是除去靶材表面污渍。Ga_2O_3薄膜的具体生长参数如表1所示。

表1 实验参数

溅射时间/h	溅射气压/Pa	溅射功率/W	氧氩流量比/(ml·min^{-1})
1	0.5	100	20∶80
1	1.0	100	20∶80
1	1.6	100	20∶80

1.2 样品表征

采用Hitachi D/max2500PC型X射线衍射仪(Cu-Kα，λ=0.15405 nm)分析薄膜物相；采用Lambda 950 PerkinElmer型紫外-可见-红外分光光度计测量薄膜光学透过率；采用LabRAM HR Evolution型氦镉激光器在室温下测量样品的光致发光(PL)谱。

2 结果与讨论

2.1 样品的XRD分析

图1为不同溅射气压下制备的Ga_2O_3薄膜的XRD谱。由图可见，当溅射气压为0.5，1.0，1.6 Pa时，仅在$2\theta=21.5°$处出现对应石英衬底的衍射峰[14]，没有出现与氧化镓对应的衍射峰，表明在石英衬底上制备的Ga_2O_3薄膜为非晶态。

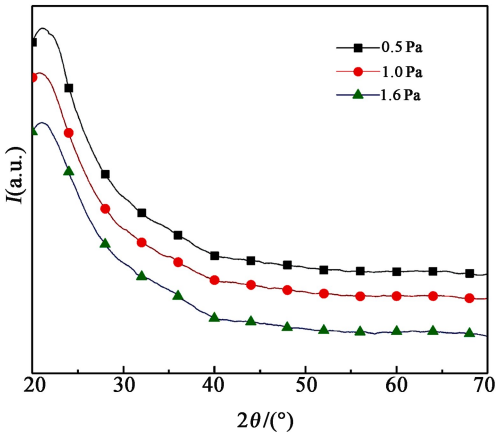


图1 不同溅射气压下生长的Ga_2O_3薄膜的XRD谱

2.2 光学性能

图2为在不同溅射气压下制备的Ga_2O_3薄膜的透射谱。入射光波长范围是200～900 nm。从图中可以看出，所有Ga_2O_3薄膜在可见光波段的平均透过率均超过85%，并且有明显的干涉现象。对比文献[15]的实验结果，非晶Ga_2O_3薄膜在可见光波段的平均透过率提升了10%。在可见光波长范围内，溅射气压的改变并没有对样品的透过率T产生明显影响。当溅射气压从0.5 Pa增加到1.0 Pa时，吸收边出现了小幅度蓝移，但当溅射气压从1.0 Pa增加到1.6 Pa，吸收边发生红移。

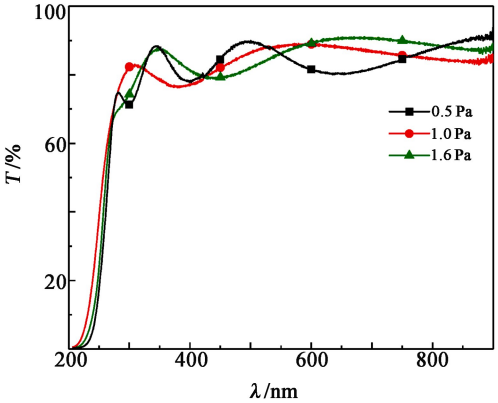


图2 不同溅射气压下生长的Ga_2O_3薄膜的透射谱

对于直接带隙半导体材料，光学带隙E_g可以通过Tauc公式计算[16]：

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

式中，α是吸收系数，$h\nu$为光子能量，C为常数，E_g为光学带隙。对$(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$曲线做斜率最大的切线交x轴于一点，这一点对应的x轴数值即为光学带隙E_g。如图3所示，在0.5，1.0和1.6 Pa的溅射气压下制备的Ga_2O_3薄膜的光学带隙值分别为5.06，

5.37 和 5.25 eV。制备的 Ga_2O_3 薄膜的光学带隙值大于理论带隙值，这可归因于制备的薄膜为非晶态，紫外光在非晶薄膜表面的散射增加[17]，因此具有较大的光学带隙。此外，对比先前的文献报道，本实验过程中氧气流量相对较大，薄膜中的氧空位数量较少[18]，从而使得制备的 Ga_2O_3 薄膜的光学带隙值大于理论值。

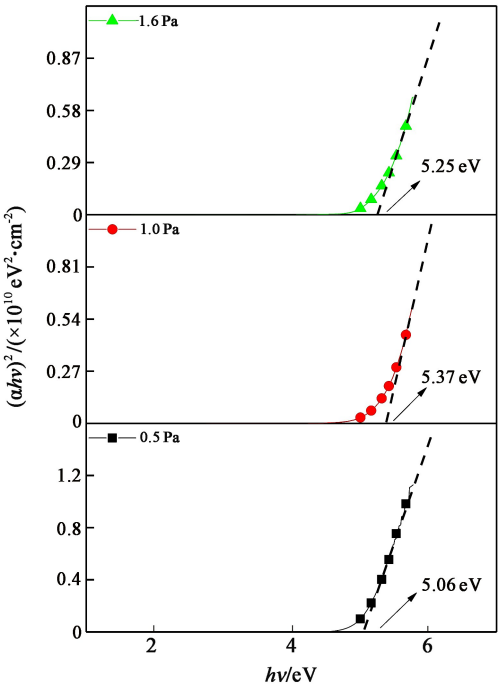


图 3　不同溅射气压下生长的 Ga_2O_3 薄膜的 $(ah\nu)^2$-$h\nu$ 关系曲线

2.3　光致发光光谱和发光机理

图 4 为不同溅射气压下生长的 Ga_2O_3 薄膜的光致发光光谱。从图中可以看出，Ga_2O_3 薄膜在 400 nm 附近和 525 nm 附近有两个明显的发光峰。

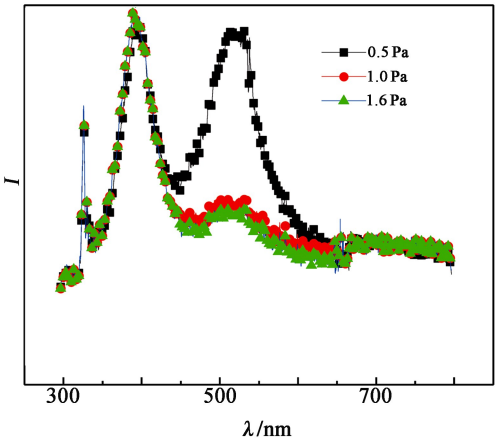


图 4　不同溅射气压下生长的 Ga_2O_3 薄膜在 325 nm 激光激发下的光致发光光谱

所有样品在 400 nm 附近的蓝光峰具有相同的发光强度，而在 525 nm 附近的绿光峰，随着溅射气压增加，发光强度明显下降。这是由于工作气压较低，氧分压低，氧空位缺陷数量增多，导致氧空位相关的缺陷能级由价带向深能级上移，因此绿光峰强度增加。

在利用磁控溅射法制备 Ga_2O_3 薄膜的过程中，不可避免地会产生各种晶格缺陷，如氧空位(V_O)、镓间隙(I_{Ga})、镓空位(V_{Ga})以及镓氧空位对(V_{Ga}-V_O)等。Mi 等[19]的研究结果表明，V_O 或 I_{Ga} 形成的施主能级位于导带底 0.04～0.39 eV 的范围内，V_{Ga} 或 V_{Ga}-V_O 形成的受主能级位于价带顶 1.5～2.19 eV 的范围内。因此 400 nm(3.10 eV)附近的蓝光峰和 525 nm(2.36 eV)附近的绿光峰，可归因于 V_O 或 I_{Ga} 形成的施主能级上的电子和 V_{Ga} 或 V_{Ga}-V_O 形成的位于不同位置的受主能级上的空穴，由辐射复合产生[20]。由此构建的 Ga_2O_3 薄膜缺陷能级发光机制如图 5 所示。

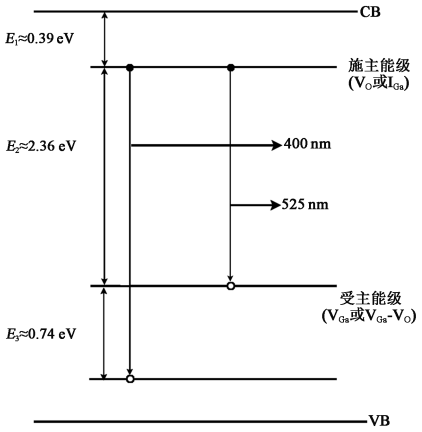


图 5　Ga_2O_3 薄膜的光致发光机制模型

3　结论

采用射频磁控溅射法在石英衬底上制备了非晶 Ga_2O_3 薄膜，研究了不同溅射气压对 Ga_2O_3 薄膜光学特性的影响。制备的 Ga_2O_3 薄膜的光学带隙比理论带隙值大 0.16～0.87 eV。随着溅射气压的升高，光学带隙值先增加后减小，最大为 5.37 eV。薄膜在 400 nm 附近的发光峰不受溅射气压的影响，随着溅射气压的升高，525 nm 附近的发光峰强度减弱。

参考文献：

[1]　Pearton S J, Yang J, Cary P H, et al. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices[J]. Appl. Phys. Rev., 2018, 5(1): 011301.

[2] Jiao S, Lu H, Wang X, et al. The structural and photoelectrical properties of gallium oxide thin film grown by radio frequency magnetron sputtering[J]. ECS J. of Solid State Science & Technol., 2019, 8(7): Q3086-Q3090.

[3] Han S, Huang X, Fang M, et al. High-performance UV detectors based on room-temperature deposited amorphous Ga_2O_3 thin films by RF magnetron sputtering[J]. 2019, 38(7): 11834-11844.

[4] Gan K J, Liu P T, Chien T C, et al. Highly durable and flexible gallium-based oxide conductive-bridging random access memory[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 1-7.

[5] Sui Y, Liang H, Chen Q, et al. Room-temperature ozone sensing capability of IGZO-decorated amorphous Ga_2O_3 films [J]. ACS Appl. Mater. & Interfaces, 2020, 12(7): 8929-8934.

[6] Liang H, Cui S, Su R, et al. Flexible X-ray detectors based on amorphous Ga_2O_3 thin films[J]. ACS Photon., 2018, 6(2): 351-359.

[7] Ou Sin-Liang, Wuu D S, Fu Y C, et al. Growth and etching characteristics of gallium oxide thin films by pulsed laser deposition[J]. Materials Chemistry and Phys., 2012, 133(2/3): 700-705.

[8] Chen C C, Chen C C. Morphology and electrical properties of pure and Ti-doped gas-sensitive Ga_2O_3 film prepared by rheotaxial growth and thermal oxidation[J]. J. of Materials Research, 2004, 19(4): 1105-1117.

[9] Shen H, Yin Y, Tian K, et al. Growth and characterization of β-Ga_2O_3 thin films by sol-gel method for fast-response solar-blind ultraviolet photodetectors [J]. J. of Alloys and Compounds, 2018, 766(10): 601-608.

[10] Aida R, Minami K, Ishibashi K, et al. Effect of post-deposition annealing on structural and optical properties of RF magnetron sputtered β-Ga_2O_3 films [J]. AIP Conf. Proceedings, 2014, 1583(1): 1583.

[11] Dong L, Jia R, Xin B, et al. Effects of post-annealing temperature and oxygen concentration during sputtering on the structural and optical properties of β-Ga_2O_3 films[J]. J. of Vacuum Science & Technol. A: Vacuum Surfaces and Films, 2016, 34(6): 060602.

[12] Ramana C V, Rubio E J, Barraza C D, et al. Chemical bonding, optical constants, and electrical resistivity of sputter-deposited gallium oxide thin films[J]. J. of Appl. Phys., 2014, 115(4): 4166.

[13] Wang J, Ye L, Wang X, et al. High transmittance β-Ga_2O_3 thin films deposited by magnetron sputtering and post-annealing for solar-blind ultraviolet photodetector[J]. J. of Alloys and Compounds, 2019, 803(1): 9-15.

[14] Mukherjee G D, Vaidya S N, Sugandhi V. Direct observation of amorphous to amorphous apparently first-order phase transition in fused quartz[J]. Phys. Rev. Lett., 2001, 87(19): 195501.

[15] Yi C, Yang K, Yong P, et al. Research on the structural and optical stability of Ga_2O_3 films deposited by electron beam evaporation [J]. J. of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(12): 5122-5126.

[16] Kumar S S, Rubio E J, Noor-A-Alam M, et al. Structure, morphology and optical properties of amorphous and nanocrystalline gallium oxide thin films[J]. J. of Physical Chemistry C, 2013, 117(8): 4194-4200.

[17] Liang H, Han Z, Mei Z. Recent progress of deep ultraviolet photodetectors using amorphous gallium oxide thin films[J]. Physica Status Solidi, 2020, 218(1): 2000339.

[18] Li S, Yang C, Zhang J, et al. Tunable optical properties of amorphous-like Ga_2O_3 thin films deposited by electron-beam evaporation with varying oxygen partial pressures [J]. Nanomaterials, 2020, 10(9): 1760.

[19] Mi W, Luan C, Li Z, et al. Ultraviolet-green photoluminescence of β-Ga_2O_3 films deposited on $MgAl_6O_{10}$ (100) substrate[J]. Optical Materials, 2013, 35(12): 2624-2628.

[20] Terasako T, Kawasaki Y, Yagi M. Growth and morphology control of β-Ga_2O_3 nanostructures by atmospheric-pressure CVD[J]. Thin Solid Films, 2016, 620(1): 23-29.

作者简介:

张芮馨(1997—),男,河北省唐山市人,硕士研究生,主要研究方向为半导体薄膜的制备与物理性能分析;

沈龙海(1977—),男,黑龙江省哈尔滨市人,博士,教授,主要研究方向为半导体薄膜的制备与物理性能分析。