

退火温度对磁控溅射掺锡氧化镓薄膜特性及其日盲光电探测器性能的影响*

许怡红 范伟航 王尘†

(厦门理工学院光电与通信工程学院, 福建省光电技术与器件重点实验室, 厦门 361024)

(2024年7月13日收到; 2024年11月7日收到修改稿)

本文采用射频磁控溅射在蓝宝石衬底上室温下制备了非晶掺锡氧化镓薄膜, 而后在氮气氛围下进行不同温度 (400—800 °C) 退火, 并基于退火前后薄膜制备了相应的日盲光电探测器, 探究退火温度对薄膜特性及器件性能的影响规律. 研究表明: 非晶掺锡氧化镓薄膜在 700 °C 退火后开始出现氧化镓 β 相结晶, 且薄膜中晶格氧以及 Sn^{4+} 离子比例随退火温度的升高而增大, 说明薄膜质量升高, 导电性增强. 然而, 随着退火温度升高至 800 °C 时, 晶格氧以及 Sn^{4+} 离子比例下降, 薄膜的质量及导电特性变差, 这可能归因于薄膜中 Sn 表面偏析以及 Al 从衬底中扩散进入薄膜. 综上, 薄膜的质量及其导电特性对掺锡氧化镓日盲探测器性能起到调控作用, 当退火温度为 700 °C, 器件获得最优的光电性能: 暗电流低至 89.97 pA, 响应度为 18.4 mA/W, 光暗电流比可达 1264, 上升/下降时间低至 0.93 s/0.87 s.

关键词: 射频磁控溅射, 掺锡氧化镓薄膜, 退火温度, 日盲光电探测器

PACS: 81.15.Cd, 67.25.dp, 81.40.Ef, 85.60.Dw

DOI: 10.7498/aps.74.20240972

CSTR: 32037.14.aps.74.20240972

1 引言

氧化镓 (Ga_2O_3) 因其超宽禁带 (~ 4.9 eV) 和高临界击穿电场 (8 MV/cm), 可满足当前高功率和微型化的发展需求, 在新一代电子电力和光电器件中极具应用前景, 如肖特基二极管、场效应晶体管、发光二极管、太阳能电池等^[1]. 此外, 由于宽禁带 Ga_2O_3 对应的光吸收截止波长在深紫外日盲波段 (200—280 nm), 且其还具有良好的化学和热稳定性, 使得 Ga_2O_3 在高性能日盲光电探测器中极具应用前景, 而如何提高 Ga_2O_3 日盲光电探测器性能则是研究重要热点之一. 掺杂工艺是常用于提升 Ga_2O_3 导电特性及日盲探测器性能的重要手段,

已经有许多研究报道采用不同的掺杂剂获得高质量 n 型 Ga_2O_3 , 如硅 (Si)、锗 (Ge)、钽 (Ta)、锡 (Sn)、铟 (In)、铝 (Al) 等^[2], 其中 Sn 取代 Ga 晶格位置的同时可额外提供一个电子, 且 Sn 的四价离子 Sn^{4+} 的半径与 Ga^{3+} 接近, 可缓解应力引起晶格无序及缺陷, 使其成为一种良好的掺杂剂^[3].

目前, 许多沉积技术被用于制备 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜, 如分子束外延、脉冲激光沉积、化学气相沉积以及射频磁控溅射 (radio frequency magnetron sputtering, RFMS) 等^[2,4]. RFMS 由于具有操作简单、成本低、均匀性和重复性好等优势, 广泛应用于 Ga_2O_3 薄膜的制备及其特性研究, 但目前用于制备 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的研究还相对较少. Kudou 等^[4] 采用 RFMS 在 2 Pa 的氩氧混合气体

* 厦门市自然科学基金 (批准号: 3502Z202373061)、福建省自然科学基金 (批准号: 2023J011459)、国家自然科学基金青年基金 (批准号: 61904155)、福建省教育厅科技计划 (批准号: JAT200484) 和福建省科学技术协会资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenwang@xmut.edu.cn

(9:1) 氛围下制备了 3 种 Sn 百分比 (0, 0.6% 和 1.5%) 的非晶 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜, 而后沉积样品分别在 N_2 环境下 600 °C 和 900 °C 温度下退火 30 和 60 min, 结果表明 Sn 掺杂导致低温退火形成了 γ 相的 Ga_2O_3 , 而高温退火会使得薄膜重新转化为 β 相, 且退火温度和时间的选择对结晶质量影响较大. Vega 等^[5] 采用 Ga_2O_3 和 Sn 双靶共溅射的方式, 在纯氩气环境和 500 °C 的沉积温度下, 生长了不同原子百分比的 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜, Sn 的原子百分比分别为 2.4%, 3.1% 和 3.7%, 所有薄膜都呈现高阻特性, 这可能说明薄膜质量较差, 因此需要进一步优化生长条件或者采取高温后退火工艺. Lee 和 Kang^[6] 基于 SnO_2 (质量分数为 2%) 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (质量分数为 98%) 的混合靶材制备了 Sn 掺杂 Ga_2O_3 纳米线. 此外, Li 等^[7] 基于混合陶瓷靶 (Ga_2O_3 与 SnO_2 原子含量比为 95:5) 和 RFMS 制备了 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜, 并研究了 900 °C 不同气氛下退火对薄膜特性及其日盲光电探测器性能的影响, 结果表明器件在氮气氛围下退火展现出较优的光电特性. 综上所述, 沉积条件和退火条件对 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的光电特性至关重要, 但很少有研究结合 RFMS 薄膜沉积技术及退火工艺获得 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜并应用于深紫外日盲光电探测器中.

本研究采用射频磁控溅射技术沉积制备非晶 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜, 探究氮气氛围下不同温度退火前后薄膜特性变化规律, 并应用于深紫外日盲探测器中, 详细研究了退火温度对器件性能的影响, 获得最优退火条件及器件性能.

2 实验

本实验采用 c 面蓝宝石晶片作为薄膜沉积的衬底, 在薄膜生长前, 首先对衬底进行了一系列的清洗^[8], 而后将其转移至沉积腔体里, 最后在室温下进行 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的沉积. 本研究薄膜制备采用的是中国台湾制造的射频磁控溅射系统, 型号为 SP-122 I Ljuhv, 溅射采用混合陶瓷靶材 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ga}_{1.8}\text{O}_3$, 生长过程中工作压力保持在 9×10^{-3} Torr ($1 \text{ Torr} = 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$)、氧流量比 $[\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})]$ 为 1.0% 以及溅射功率为 500 W, 最终制备得到的薄膜厚度约为 102 nm. 而后, 将制备得到的 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜放入管式退火炉中, 在氮气氛围下, 分别进行 400—800 °C 不同温度退火, 退

火时间固定为 2 h, 详细的薄膜制备参数及退火条件如表 1 所列. 最后, 基于退火前后的薄膜样品, 制备了相应的金属-半导体-金属 (metal-semiconductor-metal, MSM) 型日盲光电探测器, 器件面积为 $2200 \mu\text{m} \times 2000 \mu\text{m}$, 其指状电极的长度、宽度和间距分别为 900, 100 和 100 μm , 并采用 300 nm 厚的金属铝 Al 为电极, 由于金属电极对紫外光的强烈吸收效应, 器件的有效光照面积为 $1.68 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$; 采用水银灯 (型号为 Merc-500) 和紫外光单色仪产生光功率强度为 $368 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的 254 nm 深紫外光, 结合 Keithley 4200 半导体参数测试系统, 测试器件的暗/光电流-电压和时间瞬态响应特性. 采用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析探究退火前后薄膜的晶体结构, 结合 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析薄膜的原子比例及其化学价态; 采用二次离子质谱 (secondary ion mass spectrometry, SIMS) 对未退火和 800 °C 退火的 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜进行了元素分布的半定量分析测试; 结合场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscopy, FESEM) 和原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 表征薄膜退火前后表面形貌演变; 而后, 通过紫外分光光度计测量得到薄膜的紫外可见透射谱, 拟合计算得到薄膜的带隙; 最后, 采用霍尔效应测试仪测量薄膜电学性能的变化.

表 1 磁控溅射 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜工艺及退火参数
Table 1. Growth and annealing parameters of the sputtered Sn-doped Ga_2O_3 films.

参数	值
背景压力/Torr	5×10^{-7}
工作压力/Torr	9×10^{-3}
溅射功率/W	500
气体总流量/SCCM	40
氧流量比 $[\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})]$ /%	1.0
沉积温度/°C	室温
薄膜厚度/nm	~102
退火气氛和时间	N_2 气体和 2 h
退火温度/°C	As-dep., 400, 500, 600, 700, 800

注: SCCM 为体积流量单位 (standard cubic centimeter per minute).

3 结果与分析

在常规模式的 XRD 下测试了退火前后 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜晶体结构的变化, 如图 1 所示, XRD

测试分两段进行 10° — 40° 和 45° — 80° , 这是为了避开了单晶衬底强衍射峰. 未退火 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜 (编号为 As-dep.) 仅在 $2\theta = 37.49^{\circ}$ 处检测到一个衍射峰, 对应于 X 射线布拉格反射 k_{β} 峰^[9], 这说明室温沉积的薄膜为非晶态. 当薄膜在 400 — 600°C 退火后, 也未检测到其他衍射峰信号, 说明此温度下退火提供给薄膜表面原子迁移的能量不足^[10], 薄膜难以结晶. 当退火温度上升至 700°C 时, 在 $2\theta = 38.41^{\circ}$ 处检测一个衍射峰信号, 对应于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 $(\bar{4}02)$ 晶面衍射峰^[11], 这可能是因为有足够的能量提供给薄膜结晶, 且 $(\bar{4}02)$ 晶面与 c 面 Al_2O_3 衬底上的氧原子排列方式相同, 原子构型相匹配, 导致在衬底上生长的 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜结晶多为 $(\bar{4}02)$ 晶面择优取向^[12]. 当退火温度进一步上升至 800°C , 薄膜 $(\bar{4}02)$ 衍射峰强度增大, 半峰全宽减小, 这是因为退火温度升高导致薄膜结晶增强. 相比于文献报道, 纯 Ga_2O_3 薄膜退火结晶一般发生于 600°C ^[13], 而 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜结晶需要更高的温度, 这可能是由于 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜后会造更多的晶格缺陷, 导致薄膜修复缺陷结晶需要更高的温度^[14]. 此外, 纯 Ga_2O_3 薄膜退火后可出现 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 $(\bar{2}01)$, $(\bar{4}02)$ 和 $(\bar{6}03)$ 这 3 个晶面衍射峰^[13], 而 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜退火后仅有一个晶面衍射峰 $(\bar{4}02)$, 这种现象在 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜文献^[5]中也有报道, 但并未给出相应的解释, 结合薄膜的 XRD 测量结果, 推测可能是因为 Sn 的掺入削弱了较弱的 $(\bar{2}01)$ 和 $(\bar{6}03)$ 晶面衍射峰, 导致 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜 XRD 结果仅显示 $(\bar{4}02)$ 晶面衍射峰^[15].

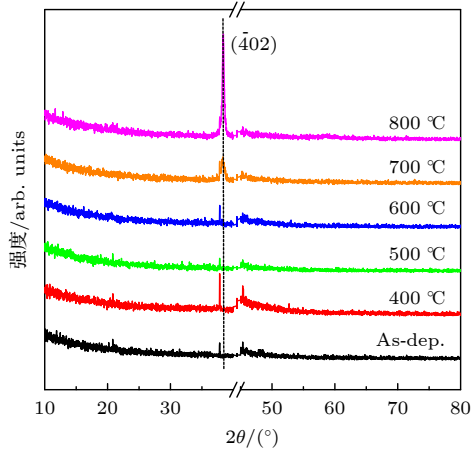


图 1 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜退火前后 X 射线衍射图
Fig. 1. XRD diffraction property of Sn-doped Ga_2O_3 films annealed at various temperatures.

为了研究退火前后 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜中元素比例及化学价态的变化, 采用 XPS 测试薄膜的全谱图及相关原子的核心能谱图, 并使用结合能为 284.8 eV 的 $\text{C } 1s$ 峰作为标准峰对 XPS 全谱数据进行校准, 如图 2(a) 所示为 XPS 全谱图. 从全谱图中可以观察到 $\text{Ga } 3d$, $\text{O } 1s$, $\text{C } 1s$ 和 $\text{Sn } 3d$ 等核心能级, 通过各元素 XPS 精细光谱提取了退火前后薄膜中的 O , Ga , Sn , C 的原子百分比, 如图 2(b). 在薄膜 XPS 测量前对薄膜表面进行预刻蚀, 薄膜中 C 原子比在 2% — 3.5% 之间浮动, 表明薄膜在制备及退火中引入 C 污染较低. 此外, 未退火和 400 — 500°C 退火样品中 Sn 的原子比基本保持不变约 4.3% , 但在 600 — 800°C 温度下退火后 Sn 原子比例轻微上升至约 4.45% , 这可能是由于 XPS 测量的是薄膜表面的化学组成, 而较高温度退火使得薄膜中的 Sn 发生了轻微的表面偏析^[16], 这与后面 SIMS 测试结果一致.

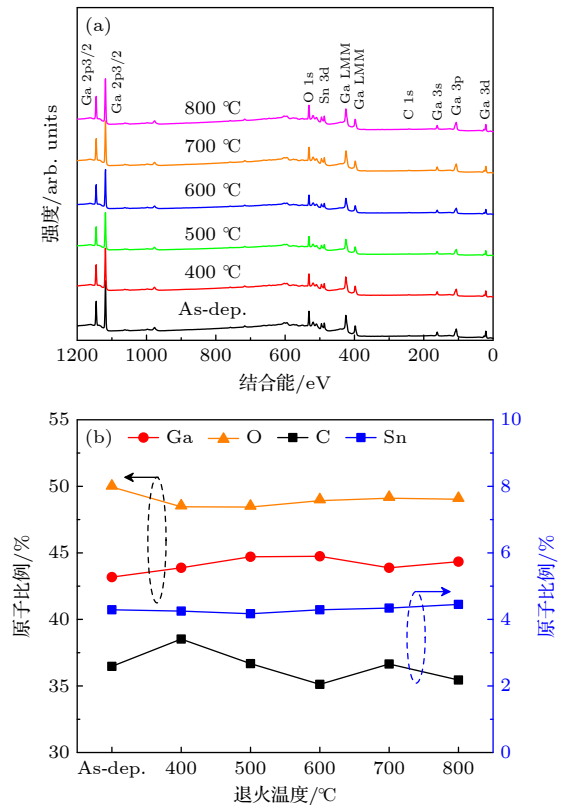


图 2 退火前后 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的 XPS 图谱 (a) 全谱图; (b) 元素比例
Fig. 2. (a) XPS survey spectrum, (b) atomic percent of O , Ga , C , and Sn of Sn-doped Ga_2O_3 films annealed at various temperatures.

对不同退火温度下 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜 $\text{O } 1s$, $\text{Ga } 3d$ 和 $\text{Sn } 3d$ 核心能级的 XPS 精细能谱进行分

峰拟合,如图3(a)–(c)所示。图3(a)为O 1s分峰拟合图,结果发现O 1s可拟合为两个峰,分别为与Ga键结的晶格氧峰(O_L),结合能在530.7–530.9 eV之间^[17],以及结合能在531.4–531.6 eV之间的非晶格氧峰(O_{NL})^[18], O_{NL} 代表薄膜中的氧空位以及表面吸附氧等^[19]。通过各个峰位面积的积分,得到薄膜中 O_L 退火前后比例变化,如图3(d)所示,未退火薄膜(as-dep.)的 O_L 比例为72.3%,且随着退火温度的升高不断增大,当退火温度为700 °C时达到最大值为85.2%。然而,随着退火温度继续升高到800 °C时, O_L 比例反而下降至78.1%。此外,Ga 3d峰可拟合为3个峰,其中一个结合能在22.8 eV的O 2s峰^[20],另两个峰分别为结合能在20.38–20.58 eV之间的 Ga^{3+} 峰以及在19.08–19.28 eV之间的低氧化价态 Ga^+ 峰,分峰面积积分计算得到 Ga^{3+} 比例退火前后的变化,如图3(e)所示,未退火薄膜的 Ga^{3+} 比例为80.2%,且随着退火温度的升高比例不断增大,当退火温度为700 °C

时,薄膜中 Ga^{3+} 比例最高约85.8%,薄膜质量提高,这可归因于随退火温度升高,薄膜中的原子获得能量逐渐增多,原子不断迁移重组,使得薄膜中的缺陷减少^[21]。然而,当退火温度升高到800 °C时,薄膜中的 Ga^{3+} 比例反而呈现一定程度的下降,这与之前分析的 O_L 比例变化一致,这可能是由于高温退火后薄膜中Sn发生表面偏析^[16]以及衬底的Al元素高温扩散进入薄膜^[22],使得薄膜中的缺陷增多。此外,四价锡离子(Sn^{4+})比例对掺锡 Ga_2O_3 薄膜的导电特性有着重要影响,如图3(c)所示, Sn 3d峰可以拟合分为4个重叠的峰,即 $Sn^{2+} 3d_{3/2}$, $Sn^{2+} 3d_{5/2}$, $Sn^{4+} 3d_{3/2}$ 和 $Sn^{4+} 3d_{5/2}$,拟合时固定 $Sn 3d_{3/2}$ 和 $Sn 3d_{5/2}$ 峰位结合能差为8.4 eV^[23]。图3(f)为 Sn 3d分峰拟合后计算得到薄膜中 $Sn^{4+}/(Sn^{4+}+Sn^{2+})$ 比例退火前后的变化图,随着退火温度升至700 °C, Sn^{4+} 比例从未退火时的61.7%持续上升至83.4%,这可能是因为退火激活了薄膜中的Sn杂质,使得薄膜中 Sn^{4+} 替位 Ga^{3+} 比例增多造成的。而当退火

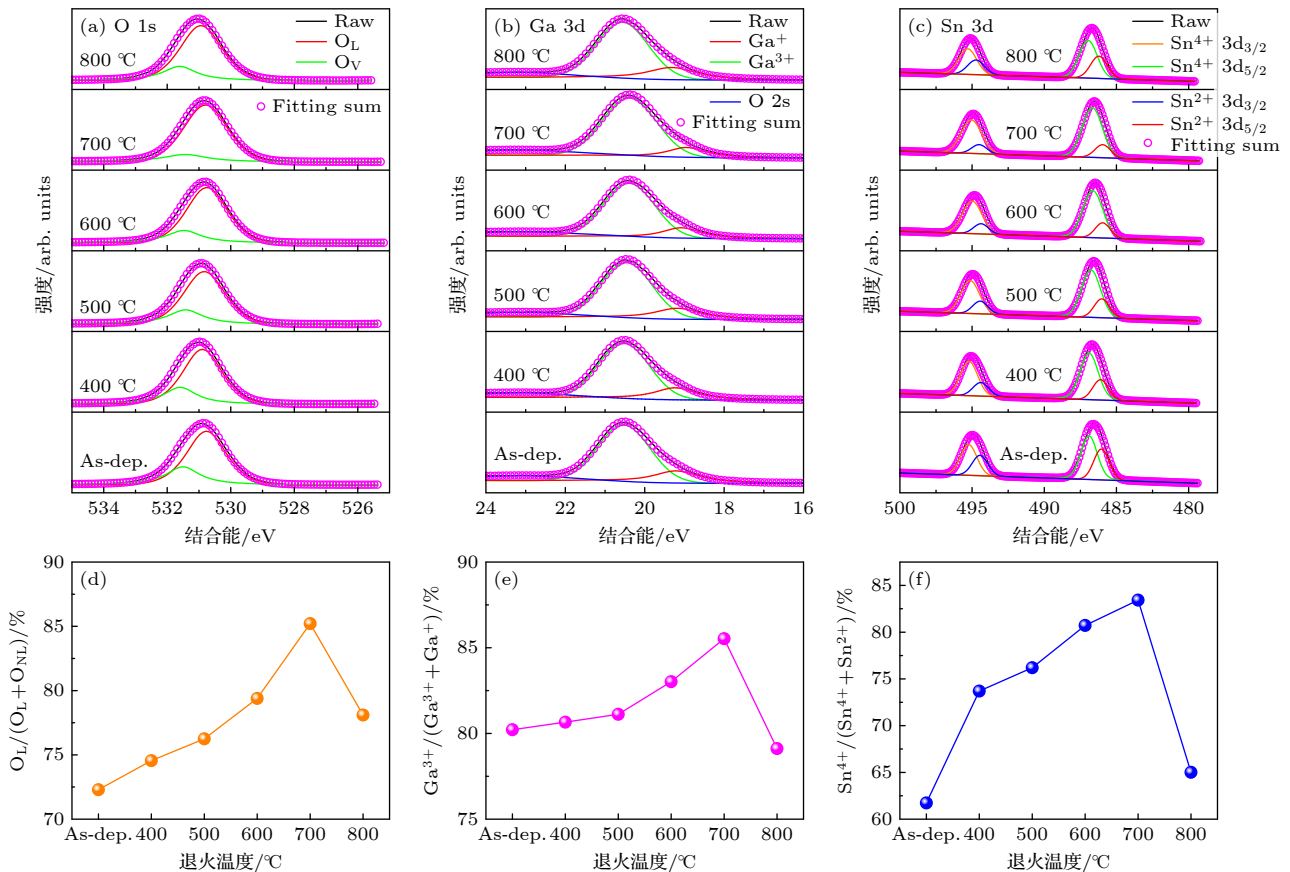


图3 Sn掺杂 Ga_2O_3 薄膜退火前后的XPS核心能谱图 (a) O 1s, (b) Ga 3d, (c) Sn 3d; (d) 晶格氧 $O_L/(O_L+O_{NL})$ 的比例; (e) $Ga^{3+}/(Ga^{3+}+Ga^+)$ 比例; (f) $Sn^{4+}/(Sn^{4+}+Sn^{2+})$ 比例

Fig. 3. High-resolution XPS spectra and its fitting spectra of (a) O 1s, (b) Ga 3d, and (c) Sn 3d; the O_L proportion (d), Ga^{3+} ratio (e) and Sn^{4+} percentage (f) of the films annealed at various temperatures.

温度升高至 800 °C 时, Sn^{4+} 比例下降至 65%, 这可能归因于薄膜中析出的 Sn 与氧反应形成额外的 SnO 相 [16] 以及 Al 的扩散 [22].

为了进一步分析 800 °C 退火后薄膜特性变差的原因, 本文使用 SIMS 对未退火和 800 °C 退火的 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜进行了元素分布的半定量分析, 如图 4 所示. 对比图 4(a), (b) 的测试结果发现: 薄膜高温退火后, Sn 元素存在表面偏析 (segregation) 现象, 说明薄膜此时有 Sn 析出, 且还观察到薄膜和衬底界面处发生了明显的 Al 向薄膜内部扩散, Sn 的表面偏析以及 Al 的扩散导致薄膜质量变差.

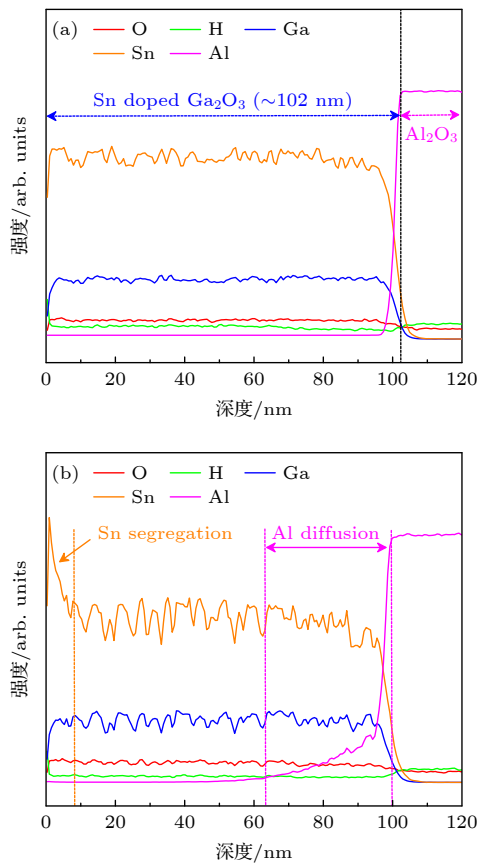


图 4 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的 SIMS 图 (a) 未退火; (b) 800 °C 退火后

Fig. 4. SIMS data of the Sn-doped Ga_2O_3 films: (a) before and (b) after 800 °C annealing.

结合使用 FESEM 和 AFM 研究了退火前后 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的表面形貌, 如图 5(a)—(f) 所示, 得到了薄膜的表面粗糙度 (RMS). 而后, 基于 SEM 形貌图和软件 (Nano Measurer 1.2), 通过固定统计面积和设置标尺, 统计和计算了不同团簇 (cluster) 颗粒尺寸大小和数量分布柱状图, 并通过

高斯拟合得到 cluster 平均尺寸, 结果如图 5 插图所示. 可以观察到所有的薄膜表面都存在大量的团簇颗粒, 且随着退火温度从未退火升高至 800 °C, 薄膜表面颗粒平均尺寸逐渐变大, 从 14.5 nm 增至 31.2 nm. 与此同时, AFM 测量结果与 SEM 表面形貌变化趋势一致, 表面粗糙度由 0.69 nm 上升至 0.86 nm. 薄膜表面团簇颗粒平均尺寸和表面粗糙度变大可能是因为升高的退火温度使得薄膜中原子迁移增强, 小颗粒逐渐融合为大的团簇颗粒, 且随薄膜退火后结晶度不断升高. 此外, 800 °C 退火后, 薄膜存在 Sn 的析出以及 Al 元素从衬底往薄膜中扩散, 导致薄膜质量变差, 从而也可能引起颗粒平均尺寸和表面粗糙度变大.

为了表征薄膜光学特性, 使用紫外-可见光谱仪测量了退火前后 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的透射光谱, 如图 6(a) 所示. 使用蓝宝石衬底的透射光谱作为基线, 其在 300—800 nm 波长的平均透射率约 85%. 退火温度在 400—700 °C 变化时, 薄膜的吸收截止边往长波长方向轻微红移, 对应薄膜的光学带隙 (E_g) 减小. 薄膜的 E_g 可通过 Tauc 公式 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^2$ [24] 绘制 $(\alpha h\nu)^2$ 随 $(h\nu)$ 变化图, 如图 6(a) 中插图所示, 从而计算抽取得到薄膜带隙如图 6(c) 所示, 其中 α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量, A 为比例系数. 随着退火温度上升, 薄膜的光学带隙略微减少, 这可能是因为随着退火温度上升, 导致薄膜中 Sn^{4+} 离子替代 Ga^{3+} 比例增大, 薄膜导电能力增强, 带隙减小 [25]. 而 800 °C 退火后薄膜的光学带隙上升至约 5.1 eV, 这可能是因为 Al 元素扩散进入薄膜, 形成禁带宽度更大的 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 薄膜导致的 [22], 这与之前 SIMS 测试结果一致.

本文还通过霍尔效应测试仪表征了 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜电学特性, 其载流子浓度、电阻率和迁移率, 随退火温度的变化如图 7 所示. 退火温度在 400—700 °C 变化时, 薄膜载流子浓度和迁移率逐渐升高、电阻率下降, 这可能归因于退火温度升高, 薄膜质量变好, Sn^{4+} 比例增大, Sn 激活比例提升. 然而随着退火温度进一步上升至 800 °C, 薄膜电阻率升高以及迁移率下降, 这可能是因为衬底中 Al 元素扩散进入薄膜以及薄膜中 Sn 的表面偏析, 导致薄膜导电特性变差. 综上, 退火温度为 700 °C 时可获得最优电性的 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜, 其载流子浓度为 $4.20 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $4.0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 电阻率为 $3.71 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$.

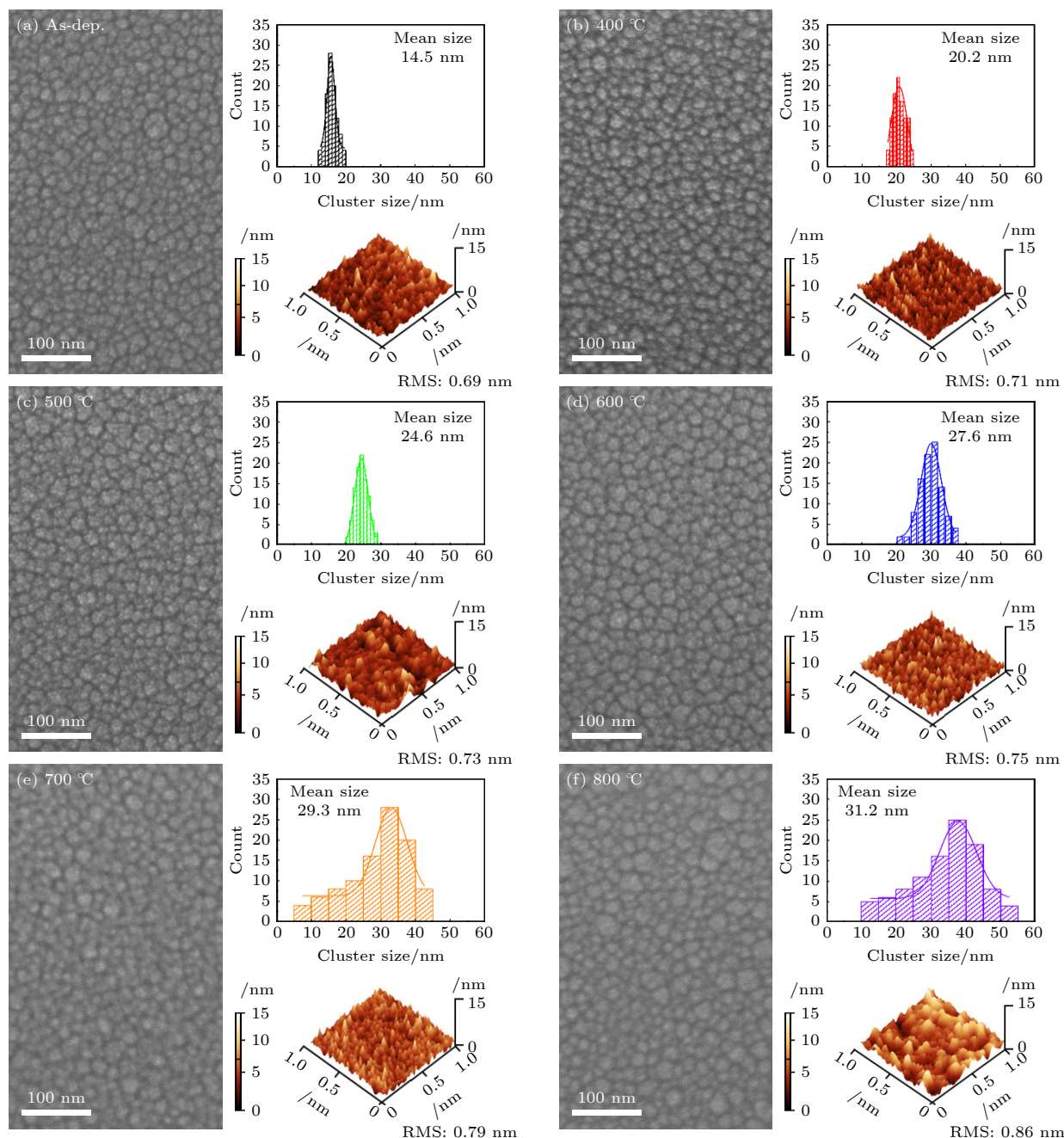


图 5 退火前后 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的 FESEM, AFM 及颗粒尺寸统计图 (a) 未退火; (b)–(f) 400–800 °C 退火后

Fig. 5. The FESEM, AFM, and cluster size distribution pictures of the Sn-doped Ga_2O_3 films annealed at different temperatures: (a) As-dep; (b)–(f) after 400–800 °C annealing.

为了进一步探究退火前后 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜特性变化对器件性能的影响, 本文制备了相应的 MSM 日盲光电探测器, 器件的暗电流-电压和光电流-电压特性曲线分别如图 8(a), (b) 所示 (插图为器件的实物俯视图), 当电压为 5 V 时, 原生未退火薄膜器件的暗电流和光电流分别低至 1.1 pA 和 0.94 nA, 随着退火温度上升, 在 700 °C 时暗电流和光电流分别增至 89.97 pA 和 113.74 nA, 器件暗电流和光电流不断增大可能归因于薄膜中的 Sn

杂质在退火后激活, 导致 Sn^{4+} 比例上升使得薄膜导电特性变好. 然而, 当退火温度上升至 800 °C 时, 器件的暗电流和光电流都急剧下降, 这个可能归因于 Al 扩散导致薄膜禁带宽度变大以及 Sn 的表面偏析导致薄膜的导电特性变差. 而后, 为了表征光电探测器的稳定性, 在 5 V 的偏压下, 通过周期性开启和关闭 254 nm 紫外光, 测量了基于退火前后薄膜制备的探测器多周期瞬态响应, 如图 8(c) 所示, 同时计算了上升和下降时间, 上升时间表示

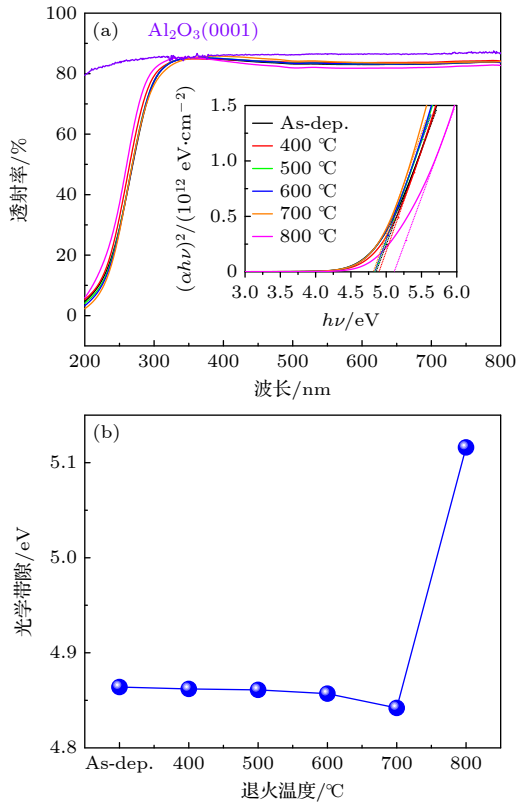


图6 退火前后 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜 (a) 透射光谱, 插图为 $(\alpha h\nu)^2$ 和 $h\nu$ 的 Tauc 图; (b) 光学带隙随退火温度变化曲线

Fig. 6. (a) The transmittance as well as Tauc plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ (inset) spectra and (b) optical bandgap of the Sn-doped Ga_2O_3 films for varying annealing temperatures.

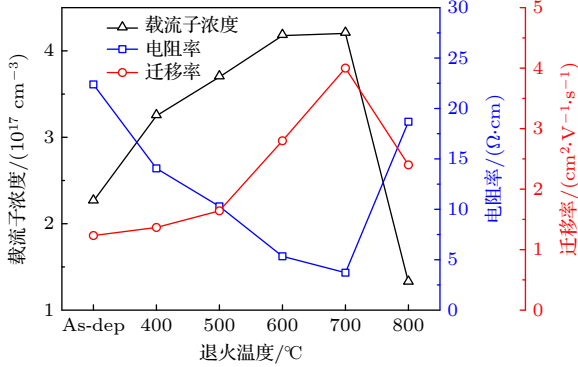


图7 不同退火温度下 Sn 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的载流子浓度、电阻率和迁移率

Fig. 7. Carrier concentration, resistivity, and hall mobility of Sn-doped Ga_2O_3 films with different annealing temperatures.

光电流从 10% 增至 90% 的时间, 而下降时间为光电流从 90% 下降到 10% 的时间. 从图中可得, 所有探测器都显示出良好的开关稳定性和重复性, 相较于未退火器件, 400 °C 退火后的光电探测器的下降时间变长, 这可能是归因于此温度退火后, 薄膜

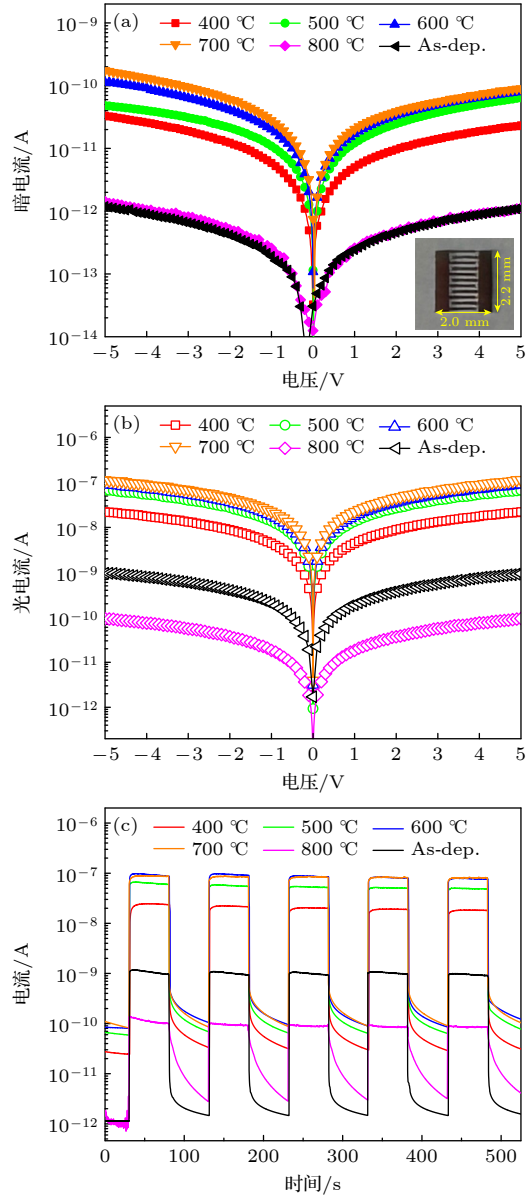


图8 不同退火温度下 Sn 掺杂 Ga_2O_3 日盲光电探测器 (a) 暗电流, 插图为光学显微镜下器件的俯视图; (b) 光电流; (c) 瞬态响应

Fig. 8. (a) The dark current-voltage curves, the inset is the physical top-view of photodetectors; (b) the photocurrent-voltage curves; (c) the transient response ($I-t$) curves of photodetectors under different annealing temperature.

中晶格氧 O_L 比例变化较小, 仅轻微增大, 而四价锡离子 Sn^{4+} 比例变化较大, 说明 Sn 替代 Ga 晶格位置比例增多, 薄膜导电能力增强. 而随着退火温度不断升高到 700 °C, 器件的下降时间变短, 这可能是由于退火进一步修复了薄膜中的晶格缺陷, 减少了氧空位缺陷密度导致的 [26]. 然而, 薄膜 800 °C 退火后制备的器件的下降时间急剧增加, 可能是由于衬底中的 Al 向薄膜中扩散以及 Sn 的表面偏析

表 2 退火前后 Sn 掺杂 Ga₂O₃ 探测器的性能参数Table 2. Performance of the Sn-doped Ga₂O₃ photodetectors before and after annealing.

退火温度/°C	暗电流/pA	光电流/nA	光暗>电流比	响应度/(mA·W ⁻¹)	上升时间/s	下降时间/s
As-dep.	1.10	0.94	854.5	0.15	1.61	1.02
400	23.33	22.05	945.14	3.57	2.28	3.54
500	63.85	66.73	1045.11	10.8	1.43	1.34
600	80.28	89.65	1116.72	14.5	1.03	0.98
700	89.97	113.74	1264.20	18.4	0.93	0.87
800	1.14	0.09	82.46	0.02	1.12	17.36

导致的. 综上所述, 基于 700 °C 退火薄膜制备的日盲光电探测器具有最优的性能, 其暗电流为 89.97 pA、响应度为 18.4 mA/W、光暗电流比为 1264、上升/下降时间为 0.93 s/0.87 s. 退火前后 Sn 掺杂 Ga₂O₃ 探测器的性能参数如表 2 所列.

4 结 论

本文结合射频磁控溅射技术和退火工艺, 研究 Sn 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜不同退火温度下薄膜特性的变化规律, 并应用于 MSM 型日盲光电探测器中, 研究器件性能的变化. 研究结果发现: 室温制备的 Sn 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜为非晶结构, 随退火温度的升高, 薄膜中 O_L, Ga³⁺以及 Sn⁴⁺离子比例增大, 薄膜禁带宽度轻微减小, 这说明薄膜质量提高的同时其导电性也增强. 当退火温度的升高至 700 °C 时, 薄膜出现 β-Ga₂O₃ 的 (402) 晶面衍射峰, 说明此时薄膜开始结晶. 当退火温度升高至 800 °C 时, 薄膜中 O_L, Ga³⁺以及 Sn⁴⁺离子比例都迅速下降, 说明薄膜质量及导电特性变差, 且禁带宽度明显增大, 这可能归因于薄膜中表面析出的 Sn 与氧反应形成额外的 SnO 相以及 Al 从衬底扩散进入薄膜. 此外, 薄膜表面颗粒平均尺寸以及表面粗糙度随退火温度的升高逐渐变大, 这与薄膜特性变化趋势一致. 而后, 基于退火前后 Sn 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜制备日盲探光电测器, 探究退火温度对器件性能影响, 发现在退火温度为 700 °C 时可获得最优的器件性能, 其暗电流低至 89.97 pA, 响应度为 18.4 mA/W, 光暗电流比可达 1264, 上升/下降时间低至 0.93s/0.87s. 综上所述, 退火温度对 Sn 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜特性及其日盲光电探测器性能有着重要影响, 这对制备高质量 Sn 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜以及高性能日盲光电探测器有一定的指导意义.

参考文献

[1] Pearton S, Yang J, Cary IV P H, Ren F, Kim J, Tadjer M J,

- Mastro M A 2018 *Appl. Phys. Express* **5** 011301
- [2] Wang C, Fan W H, Cao R J, et al. 2024 *Vacuum* **225** 113246
- [3] Zhang Y J, Yan J L, Zhao G, Xie W F 2010 *Physica B* **405** 3899
- [4] Kudou J, Funasaki S, Takahara M, et al. 2012 *Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd* **725** 269
- [5] Vega E, Isukapati S B, Oder T N 2021 *J. Vac. Sci. Technol. A* **39** 033412
- [6] Lee S Y, Kang H C 2018 *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** 01AE02
- [7] Li L J, Li C K, Wang S Q, Lu Q, Jia Y F, Chen H F 2023 *J. Semicond.* **44** 062805
- [8] Wang C, Zhang Y C, Fan W H, Li S W, Zhang X Y, Lin H J, Lien S Y, Zhu W Z 2022 *Acta Opt. Sin.* **42** 0831001 (in Chinese) [王尘, 张宇超, 范伟航, 李世伟, 张小英, 林海军, 连水养, 朱文章 2022 *光学学报* **42** 0831001]
- [9] Dorneles L S, O'Mahony D, Fitzgerald C B, McGee F, Venkatesan M, Stanca I, Lunney J G, Coey J M D 2005 *Appl. Surf. Sci.* **248** 406
- [10] Schurig P, Couturier M, Becker M, Polity A, Klar P J 2019 *Phys. Status Solidi A*. **216** 1900385
- [11] Wu J W, Mi W, Yang Z C, Chen Y T, Li P J, Zhao J S, Zhang K L, Zhang X C, Luan C B 2019 *Vacuum* **167** 6
- [12] Joshi G, Chauhan Y S, Verma A 2021 *J. Alloy. Compd.* **883** 160799
- [13] Wang C, Li S W, Zhang Y C, Fan W H, Lin H J, Wu D S, Lien S Y, Zhu W Z 2022 *Vacuum* **202** 111176
- [14] Zhao X L, Cui W, Wu Z P, Guo D Y, Li P G, An Y H, Li L H, Tang W H 2017 *J. Electronic Mater.* **46** 2366
- [15] Spencer J A, Mock A L, Jacobs A G, Schubert M, Zhang Y H, Tadjer M J 2022 *Appl. Phys. Rev.* **9** 011315
- [16] Khan A F, Mehmood M, Rana A M, Bhatti M T 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 8562
- [17] Ghose S, Rahman S, Hong L, Rojas-Ramirez J S, Jin H, Park K, Klie R, Droopad R 2017 *J. Appl. Phys.* **122** 095302
- [18] Qian L X, Liu H Y, Zhang H F, Wu Z H, Zhang W L 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 113506
- [19] Zhang J, Shi J, Qi D C, Chen L, Zhang K H L 2020 *APL Mater.* **8** 020906
- [20] Blumenschein N, Kadlec C, Romanyuk O, Paskova T, Muth J F, Kadlec F 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 165702
- [21] Singh R, Lenka T R, Panda D K, et al. 2020 *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **119** 105216
- [22] Nie Y Y, Jiao S J, Meng F X, Lu H L, Wang D B, Li L, Gao S Y, Wang J Z, Wang X H 2019 *J. Alloy. Compd.* **798** 568
- [23] Kuznetsov M V, Safonov A V 2023 *Mater. Chem. Phys.* **302** 127739
- [24] Jubu P R, Yam F K, Igba V M, Beh K P 2020 *J. Solid State Chem.* **290** 121576
- [25] Gutierrez G, Sundin E M, Nalam P G, et al. 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 20468
- [26] Korhonen E, Tuomisto F, Bierwagen O, Speck J S, Galazka Z 2014 *Phys. Rev. B* **90** 245307

Influence of annealing temperature on the performance of radio frequency magnetron sputtered Sn-doped Ga₂O₃ films and its solar-blind photodetector*

XU Yihong FAN Weihang WANG Chen †

(Fujian Provincial Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Devices, School of Opti-Electronic and Communication Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

(Received 13 July 2024; revised manuscript received 7 November 2024)

Abstract

In this study, Sn-doped Ga₂O₃ thin films are prepared on sapphire substrate by radio frequency magnetron sputtering at ambient temperature, and then annealed at different temperatures (400–800 °C) in nitrogen atmosphere. The corresponding metal-semiconductor-metal (MSM) solar blind photodetectors (PDs) are prepared based on those films before and after annealing to explore the influence of annealing temperature on the characteristics of the films and device properties. The results show that the as-deposited Sn-doped Ga₂O₃ film displays amorphous structure. With the increase of annealing temperature, the proportion of O_L, Ga³⁺ and Sn⁴⁺ ions in the film increase, and the band gap of the film decreases slightly, indicating that the conductivity of the film is enhanced and the quality of the film is improved. When the annealing temperature increases to 700 °C, the β-Ga₂O₃ ($\bar{4}02$) crystal surface diffraction peak appears, indicating that the film begins to crystallize. As the annealing temperature increases to 800 °C, the proportion of O_L, Ga³⁺ and Sn⁴⁺ decreases, and the quality and conductive properties of the film deteriorate, which may be attributed to Sn surface segregation and Al diffusion into the film from the substrate. In addition, the average particle size and surface roughness of the film surface increase with annealing temperature increasing, which is consistent with the changing trend of film characteristics. Then, based on Sn-doped Ga₂O₃ thin films before and after annealing, the MSM solar blind PDs are prepared to explore the influence of annealing temperature on device performance. The quality of the film and its conductive characteristics play a role in regulating the performance of Sn-doped Ga₂O₃ solar blind PD. The optimal device performance can be obtained when the annealing temperature is 700 °C, with a low dark current of 89.97 pA, a responsivity of 18.4 mA/W, a light-dark current up to 1264, and the rise/fall time of 0.93 s/0.87 s. In summary, the annealing temperature has an important effect on the characteristics of Sn-doped Ga₂O₃ films and the performance of solar blind PDs, which has certain guiding significance for the preparation of high-quality Sn-doped Ga₂O₃ films and high-performance solar blind PDs.

Keywords: radio frequency magnetron sputtering, Sn-doped Ga₂O₃ film, annealing temperature, solar-blind photodetector

PACS: 81.15.Cd, 67.25.dp, 81.40.Ef, 85.60.Dw

DOI: 10.7498/aps.74.20240972

CSTR: 32037.14.aps.74.20240972

* Project supported by the Natural Science Foundation of Xiamen, China (Grant No. 3502Z202373061), the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. 2023J011459), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61904155), the Science and Technology Project of Fujian Provincial Department of Education, China (Grant No. JAT200484), and the Association for Science and Technology of Fujian Province, China.

† Corresponding author. E-mail: chenwang@xmut.edu.cn



退火温度对磁控溅射掺锡氧化镓薄膜特性及其日盲光电探测器性能的影响

许怡红 范伟航 王尘

Influence of annealing temperature on the performance of radio frequency magnetron sputtered Sn-doped Ga₂O₃ films and its solar-blind photodetector

XU Yihong FAN Weihang WANG Chen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 028104 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20240972

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20240972>

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

氧化镓悬臂式薄膜日盲探测器及其电弧检测应用

Gallium oxide cantilevered thin film-based solar-blind photodetector and its arc detection applications

物理学报. 2024, 73(9): 098501 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240186>

退火温度对氧化镓薄膜及紫外探测器性能的影响

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

物理学报. 2023, 72(2): 028502 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221716>

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 Ga₂O₃ 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>

N掺杂对-Ga₂O₃薄膜日盲紫外探测器性能的影响

Effect of N-doping on performance of -Ga₂O₃ thin film solar-blind ultraviolet detector

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

薄膜厚度对射频磁控溅射-Ga₂O₃薄膜光电性能的影响

Effect of film thickness on photoelectric properties of -Ga₂O₃ films prepared by radio frequency magnetron sputtering

物理学报. 2022, 71(4): 048501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211744>

基于云母衬底生长的非晶Ga₂O₃柔性透明日盲紫外光探测器研究

Flexible transparent solar blind ultraviolet photodetector based on amorphous Ga₂O₃ grown on mica substrate

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