



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

氧化镓基光电探测器的研制与研究

作者姓名: 崔书娟

指导教师: 梅增霞 副研究员

杜小龙 研究员

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 中国科学院物理研究所

2018 年 6 月

Research on Gallium Oxide Based Photodetectors

A thesis submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

in partial fulfillment of the requirement

for the degree of

Doctor of Philosophy

in Condensed Matter Physics

By

Cui Shujuan

Supervisor: Associate Professor Mei Zengxia

Professor Du Xiaolong

Institute of Physics

Chinese Academy of Sciences

June 2018

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：崔书娟

日期：2018-5-25

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：崔书娟

日期：2018-5-25

导师签名：梅增霞

日期：2018-5-25

摘要

近年来, Ga_2O_3 作为一种新兴的宽禁带氧化物半导体材料引起了科研人员的极大兴趣。 Ga_2O_3 有高达 4.5~5eV 的直接带隙, 具有较高的吸收系数; 还具备稳定性好、易于制备、耐辐照等诸多优点, 是一种理想的日盲紫外和高能辐射探测材料。日盲紫外探测技术具有背景噪声低和灵敏度高的独特优点, 可以用于空间通信、生物医药、导弹制导及臭氧监测等领域, 一直以来都是光电探测领域的研究重点; 高能辐射探测在医学成像、公共场所安全检测、X 射线空间通信以及物质微观结构分析等方面有着广泛而重要的应用。目前 Ga_2O_3 基光电探测器仍处于实验室研究阶段, 离商业化尚有很长一段距离, 主要存在两个关键的科学问题亟待解决: 一是提升探测器的光响应度; 二是加快探测器的光响应速度。此外, 柔性透明电子学的迅猛发展在很大程度上推动了柔性透明光电探测器的研究。柔性器件对工艺温度要求比较苛刻 ($<200^\circ\text{C}$), 但是目前 Ga_2O_3 材料的生长技术 (如分子束外延、脉冲激光沉积和金属有机物化学气相沉积等) 基本都需要高温和高真空条件, 既不利于大面积产业化应用, 又不可能实现柔性器件应用, 因此严重阻碍了它在柔性光电探测器领域的研究进展。

基于上述问题, 本论文重点从改善响应度和响应速度这两方面出发, 通过器件结构与材料物性调控, 器件的性能得到了大幅度提升; 在此基础上, 采用低温工艺制备出了具有良好力学鲁棒性的高性能柔性 Ga_2O_3 光电探测器。

首先, 为了提高 Ga_2O_3 日盲紫外光电探测器的响应度, 我们借助光电子领域常用的表面等离激元 (SP) 共振效应。大量文献调研发现金属 Ga 和金属 Al 纳米阵列激发的 SP 的能量可能落在日盲紫外区。因此, 我们研究了这两种金属与 Ga_2O_3 之间的共振耦合对光电探测器性能的重要影响。Ga 纳米粒子修饰的 Ga_2O_3 探测器是基于 Ga/ Ga_2O_3 纳米复合薄膜制备的, 其中 Ga 纳米球镶嵌在 Ga_2O_3 基体内部、呈三维接触模式。相对于纯 Ga_2O_3 探测器, 通过调控复合薄膜中 Ga 纳米球的尺度, 采用 SP 耦合的 Ga/ Ga_2O_3 光电探测器的响应度可获得高达 220 倍的增强; 而 Al 粒子修饰的探测器则采用常规的表面点接触结构, 器件的光电流获得了一个量级的增强。由此可见, SP 是一种能够大幅提升 Ga_2O_3 基日盲紫外探测器光响应性能的有效方法。

其次，我们研制了具有超快响应速度的非晶 Ga_2O_3 日盲紫外探测器，通过光电性能测试，结合 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征技术，系统研究了该器件性能大幅度改善的主要机制。大量科学研究结果表明，氧化物半导体表现出的持续光电导现象与样品中的氧空位缺陷密切相关。基于这一点，我们发展了一种微氧流量调控的方法，通过在薄膜溅射生长过程中微量调节氧气流量，即可获得氧空位浓度不同的系列非晶 Ga_2O_3 薄膜。相应器件的光响应性能表明氧空位浓度在决定探测性能上起着至关重要的作用：当氧流量从 0 增加至 0.14sccm 时，器件在 10V 下的暗电流从 $1.97 \times 10^{-7} \text{A}$ 急剧下降至 $5.71 \times 10^{-13} \text{A}$ ，光响应度从 91.88A/W 减小到 0.19A/W，器件的响应速度从 1.5s 提升至 19.1 μs 。结合 XPS 价带谱、暗电流的拟合和 ITO/ Ga_2O_3 界面能带结构分析，我们深入揭示了内在机理：溅射氧流量的增加不仅减少了薄膜中氧空位浓度，而且使得器件的接触势垒高度增加，从而大大提高了器件的光响应速度。

基于上述非晶 Ga_2O_3 薄膜的低温生长工艺和氧流量调控方法，我们在柔性聚合物衬底上成功制备出快响应的柔性 Ga_2O_3 日盲紫外探测器。柔性器件的光电性能与刚性衬底上器件的性能基本相当，证明了非晶 Ga_2O_3 探测器的制备技术与柔性衬底具有很好的工艺兼容性。此外，在弯曲和疲劳测试中，柔性器件的光响应未出现明显退化，证明非晶 Ga_2O_3 柔性探测器具有很好的力学鲁棒性。

最后，我们探索了非晶 Ga_2O_3 材料在柔性 X 射线探测器中的应用前景：通过系统研究溅射氧分压对 X 射线响应特性的影响，我们深入分析了其内在机制，并结合理论分析，给出了相应的物理模型。本论文的柔性非晶 Ga_2O_3 基 X 射线探测器不仅具有优异的耐高压和耐辐照特性，还表现出了良好的机械性能。

综上所述，针对 Ga_2O_3 日盲紫外探测器，我们提升了器件的光响应度和光响应速度，并利用低温制备工艺成功研制了高机械性能的柔性非晶 Ga_2O_3 日盲紫外探测器。此外，我们还制备了非晶 Ga_2O_3 基柔性 X 射线探测器，证明了非晶 Ga_2O_3 材料优异的耐辐照特性，也为柔性 X 射线探测器的研制开辟了新的思路。

关键词： Ga_2O_3 ，日盲紫外探测器，X 射线探测器，柔性器件，氧空位

Abstract

In recent years, Ga₂O₃ as a new wide bandgap oxide semiconductor material has been attracting great attention of researchers. Besides a direct bandgap up to 4.5~5 eV and a high absorption coefficient, Ga₂O₃ also owns many advantages such as good stability, easy preparation, and high radiation resistance etc., which makes it an ideal candidate for solar-blind ultraviolet (SB-UV) and high-energy radiation detection. Due to the significantly low background noise and high sensitive detection ability, SB-UV detectors can be widely used in space communications, biomedicine, missile guidance, and ozone monitoring etc. It has always been a research focus in the photodetection field. On the other hand, high-energy radiation detection has similarly extensive and important applications in medical imaging, safety detection in public places, X-ray space communication, and material microstructure analysis etc. At present, Ga₂O₃-based photodetectors (PDs) are still in the laboratory research stage, and it has a long way to go before its commercialization. There are two key scientific issues that need to be solved for Ga₂O₃ PD: one is to enhance the photoresponsivity and the other is to speed up the photoresponse speed. In addition, the rapid development of flexible and transparent electronics has greatly promoted the research of flexible transparent PDs. Flexible devices require more stringent process temperatures (<200 °C). However, current growth techniques for Ga₂O₃ materials (such as molecular beam epitaxy, pulsed laser deposition, and metalorganic chemical vapor deposition) usually require high temperature and high vacuum conditions, which is not only costly in large-scale industrial productions, but also impossible to achieve flexible device applications, thus seriously hindering its research progress in the field of flexible PDs.

Based on the above problems, this thesis focused on improving the device's performance from the aspects of increasing the photoresponsivity and promoting the photoresponse speed. Through the design of device structure and material's properties, the device performance has been greatly enhanced. On this basis, high-performance flexible Ga₂O₃ PDs with excellent mechanical robustness were fabricated using the low-temperature (LT) process.

Firstly, in order to improve the responsivity of Ga₂O₃ SB-UV PD, we adopted the surface plasmon (SP) resonance effect which is widely used in various optoelectronic research. Lots of literatures indicate that the energy of SP supported by metal Ga and

Al nanoarrays may fall into the SB-UV region. Therefore, we studied the important influence of the resonant coupling between these two metals and Ga₂O₃ on the PDs' performances. PD decorated with Ga particles was fabricated based on Ga/Ga₂O₃ nanocomposite film, in which Ga nanospheres were embedded in Ga₂O₃ matrix with a three-dimensional contact mode. Compared with the pure Ga₂O₃ PD, the responsivity of SP coupled Ga/Ga₂O₃ PD can be enhanced by up to 220 times through adjusting the size of Ga nanospheres. The Al particle modified device adopted usual surface-point contact configuration, and the photocurrent was increased by one order of magnitude. Thus, it demonstrates that SP effect is an effective method to improve the photoresponse performance of Ga₂O₃ SB-UV PDs.

Secondly, we developed an amorphous Ga₂O₃ (a-Ga₂O₃) SB-UV PD with ultrafast response speed and systematically studied the main mechanism of the device's performance improvement by using photoelectric performance testing and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterization. Extensive scientific research proves that persistent photoconductivity phenomenon in oxide semiconductors is related to oxygen vacancy (V_O) defect in the samples. Based on this premise, we developed a method of controlling the flow of oxygen. Through the micro-adjustment of the oxygen flow during the sputtering process, a series of a-Ga₂O₃ films with different V_O concentrations were obtained. The photoresponse performance of the corresponding devices indicates that the V_O concentration plays a crucial role in determining the detection properties. By increasing the oxygen flux from 0 to 0.14 sccm, the dark current at 10V drops drastically from 1.97×10^{-7} A to 5.71×10^{-13} A, the responsivity decreases from 91.88 A/W to 0.19 A/W, and the response speed increases from 1.5 s to 19.1 μ s. Combining XPS valence band spectra, dark current fitting and analysis of ITO/Ga₂O₃ energy band structure, we further reveal the intrinsic mechanism, that is, increasing the sputtering oxygen flux not only reduces the V_O concentration in the film, but also increases the contact barrier height of the device, which greatly improves the photoresponse speed.

Then, based on the LT process of a-Ga₂O₃ PD and the oxygen flux tuning method, we successfully prepared a fast-response flexible Ga₂O₃ SB-UV PD on polymer substrate. The photoelectric properties of the flexible devices are basically the same as those of the rigid devices, which proves that the fabrication technology of a-Ga₂O₃ PD has good process compatibility with flexible substrate. In addition, there is no obvious

degradation of the performances when flexible device is under bending and fatigue tests, demonstrating the a-Ga₂O₃ PD has good mechanical robustness.

Lastly, we explored the application prospects of a-Ga₂O₃ material in flexible X-ray detectors. By systematically studying the influence of sputtering oxygen partial pressure on the X-ray response characteristics, we deeply analyzed its intrinsic mechanism, combined with theoretical analysis, and gave the corresponding physical model. The flexible a-Ga₂O₃ X-ray detector in this thesis not only has excellent high pressure and radiation resistance, but also exhibits good mechanical properties.

In summary, in view of Ga₂O₃ SB-UV PDs, we improved both of the devices' responsivity and response speed, and we successfully developed flexible a-Ga₂O₃ PDs with good mechanical properties through LT process. In addition, we also fabricated a-Ga₂O₃ flexible X-ray detectors, proves the high radiation resistance of a-Ga₂O₃ and opens up a new way for the development of flexible X-ray detectors.

Key Words: Ga₂O₃, Solar-blind ultraviolet detector, X-ray detector, Flexible device, Oxygen vacancy

目 录

摘 要	I
Abstract	III
目 录	VII
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 氧化镓材料的基本性质	3
1.3 紫外探测技术	5
1.3.1 紫外线的分类和特点	5
1.3.2 光电探测器的工作原理	6
1.3.3 光电探测器的主要结构类型	6
1.3.4 光电探测器的性能参数	7
1.4 X 射线探测器	10
1.4.1 X 射线及其探测	10
1.4.2 X 射线探测器种类	10
1.4.3 直接型 X 射线探测主要的光电导材料	11
第 2 章 实验仪器、原理及研究方法	13
2.1 薄膜生长与器件制作装置介绍	13
2.1.1 射频磁控溅射系统	13
2.1.2 热蒸发镀膜系统	14
2.1.3 管式热退火炉	15
2.1.4 紫外光刻技术	16
2.2 薄膜表征技术	17
2.2.1 原子力显微镜	17
2.2.2 X 射线衍射	18
2.2.3 透射电子显微镜	19
2.2.4 X 射线光电子能谱	20
2.2.5 其它薄膜表征手段	21
2.3 器件测试方法及技术	22

2.3.1	光电测试系统	22
2.3.2	光响应速度测试	23
2.3.3	柔性器件弯曲测试	24
第 3 章 表面等离子激元增强的 Ga₂O₃ 紫外探测器的研究		27
3.1	引言	27
3.2	基于金属 Ga/Ga ₂ O ₃ 纳米复合薄膜的增强型日盲紫外探测器	29
3.2.1	Ga/Ga ₂ O ₃ 纳米复合薄膜的制备	29
3.2.2	Ga/Ga ₂ O ₃ 纳米复合薄膜结构的验证	30
3.2.3	Ga/Ga ₂ O ₃ 纳米复合薄膜的形貌、结构和光学性能	32
3.2.4	基于金属 Ga/Ga ₂ O ₃ 纳米复合薄膜的紫外探测器的研制	35
3.2.5	预沉积 Ga 层厚度对光电探测器性能的影响	36
3.2.6	Ga/Ga ₂ O ₃ 纳米复合薄膜的光响应增强机理的探究	38
3.2.7	Ga/Ga ₂ O ₃ 纳米复合薄膜中电场的模拟	42
3.2.8	基于纳米复合薄膜的表面等离子激元的优势	43
3.2.9	小结	44
3.3	基于 Al 纳米粒子表面等离子激元增强的 Ga ₂ O ₃ 紫外探测器	44
3.3.1	器件表面大面积均匀 Al 纳米粒子的获得	44
3.3.2	Al 纳米粒子增强的 Ga ₂ O ₃ 紫外探测器的光电性能	48
3.3.3	小结	49
第 4 章 非晶 Ga₂O₃ 基超快响应日盲紫外探测器		51
4.1	引言	51
4.2	刚性石英衬底上的非晶 Ga ₂ O ₃ 紫外探测器	52
4.2.1	石英衬底上非晶 Ga ₂ O ₃ 薄膜的生长	52
4.2.2	不同溅射氧流量下非晶 Ga ₂ O ₃ 薄膜的基本性能	53
4.2.3	溅射氧流量对非晶 Ga ₂ O ₃ 紫外探测器性能的影响	54
4.3	柔性 PEN 衬底上的非晶 Ga ₂ O ₃ 紫外探测器	65
4.3.1	柔性 PEN 衬底上器件的制备	65
4.3.2	柔性非晶 Ga ₂ O ₃ 紫外探测器的基本性能	66
4.3.3	柔性非晶 Ga ₂ O ₃ 探测器的弯曲测试和疲劳测试	68
4.4	小结	70
第 5 章 基于非晶 Ga₂O₃ 的柔性 X 射线探测器研究		71
5.1	引言	71

5.2	柔性非晶 Ga ₂ O ₃ 基 X 射线探测器的研制.....	72
5.3	柔性非晶 Ga ₂ O ₃ 探测器的紫外响应特性	73
5.4	柔性 a-Ga ₂ O ₃ 探测器对 X 射线源的响应特性	74
5.5	a-Ga ₂ O ₃ 探测器对 UV 和 X 射线辐照响应速度的分析.....	78
5.6	溅射氧分压对探测器响应性能影响机理的分析	80
5.7	柔性 a-Ga ₂ O ₃ X 射线探测器的弯曲和疲劳测试	83
5.8	结论	84
第 6 章	总结	85
参考文献	87
个人简历及发表文章目录	99
致 谢	101

第 1 章 绪论

1.1 引言

近年来,电子技术日新月异的发展给人类社会带来了巨大的变革,推进了社会的发展和文明的进步。在当今高速发展的信息时代,光电子技术已成为信息产业的前沿学科。各式各样的光电子器件层出不穷,如激光器^[1]、发光二极管^[2]、光电探测器^[3]和太阳能电池^[4]等,已经渗透到人类生活和工作的各个方面,不仅在极大程度上便捷了人们的生活、提高了工作效率,还在宇宙空间探测、国防安全等领域中占据重要地位。光电子领域的研究始于十九世纪末,德国物理学家赫兹发现光电现象。1962年,R.N.霍耳和 M.I.内森率先研制成了半导体激光器^[5,6],拓展了光电子学的应用,光电子器件得到了迅猛的发展。目前,物联网和大数据技术的快速发展和广泛应用促进了光电子器件科学研究的热潮,也对其性能提出了更高的要求。光电探测器作为光电子器件的核心元器件之一,在光电通信系统中起着将光信号转换成电信号的作用,另外,光电探测器在军事作战也有重大用途,起着侦察、制导、跟踪和识别的功能。

日盲紫外探测器因其低噪声、高灵敏度的独特优势,已经成为光电探测领域的研究新宠。由于日盲紫外光是波长处在 220nm~280nm 之间的太阳辐射,在这一波段的电磁波几乎被地球的臭氧层吸收殆尽,它在大气层中的背景辐射接近于零,使得日盲波段的光探测具有极低的噪声和很高的灵敏度。日盲紫外探测器可用于清洁杀菌、空间通信、火焰监测、生物医药、导弹制导及臭氧监测等领域^[7],是继红外探测和激光探测之后又一个民事和军事两用的探测技术。固态日盲紫外探测器主要是基于半导体材料研制而成,利用半导体的内光电效应,探测材料在吸收光子后通过半导体的电流发生变化。虽然市场中主流的硅基半导体也具有紫外响应能力,但由于硅基材料的带隙过窄,会产生较高的可见和红外响应。虽然利用滤光片和封装工艺可以将硅基材料的响应限制在日盲波段,但这就会大幅增加器件的体积和成本。另外,硅基材料具有较差耐高压和耐高温特性,进一步限制了其在日盲紫外探测领域的发展。所以,目前的日盲紫外探测器主要采用宽禁带的半导体作为光敏材料。

常用作日盲紫外探测研究的宽禁带半导体材料主要有金刚石^[8]、AlGa^N^[9]、MgZnO^[3]和 Ga₂O₃^[10]等。其中，金刚石材料具有 5.5eV 的超宽带隙，对波长短于 225nm 的深紫外光才敏感，这使得它对日盲紫外光的探测效率并不高^[11]。AlGa^N 和 MgZnO 都是三元合金材料，他们的独特优点是禁带宽度可以通过改变材料中两种金属元素的比例来进行调控，实现所需响应波段的光探测。对于 AlGa^N 来说，通过调控 Al 和 Ga 的组分比例，可使得材料的带隙在 3.39eV (Ga^N 的带隙) 至 6.015eV (Al^N 的带隙) 范围内调整。而 MgZnO 材料通过调整 Mg 的组分理论上说可使得禁带宽度介于 ZnO (3.37eV) 和 MgO (7.8eV) 之间^[12]，相较于 AlGa^N，MgZnO 具有更宽的带隙调整范围和更优异的光学性能。光响应范围可调控的特性使得这两种合金材料曾在日盲紫外探测领域备受喜爱，主导了十九世纪末和二十世纪初的日盲紫外探测的研究。但高性能的日盲紫外探测器需要高 Al (Mg) 组分的 AlGa^N (MgZnO) 材料，这就使得通过能带工程实现的合金材料存在一定的问题。如高 Al 组分的 AlGa^N 材料的外延生长的难度系数较大，且随着 Al 组分的增加，薄膜的质量出现严重的退化，极大地影响了器件的性能。对于 MgZnO 材料，由于 ZnO (纤锌矿相) 和 MgO (立方相) 在结构上存在巨大差异，当 Mg 的组分过高时，MgZnO 合金极易发生相分离，这就使得高质量的 MgZnO 极难获得。另外，AlGa^N 和 MgZnO 的生长需要高温且复杂的外延工艺，增加了薄膜的制备成本，同时也限制了薄膜的大面积生长。Ga₂O₃ 作为宽禁带氧化物半导体材料，具有高达 4.9eV 的准直接带隙，其光响应峰值正好落在日盲波段，无需进行能带调控，且其在吸收边附近的吸收系数高达 10⁵cm⁻¹，是一种非常理想的天然日盲紫外探测材料^[13,14]。此外，Ga₂O₃ 材料的成本低廉，它的热稳定性和化学稳定性都很好，且能耐受高达 8MV/cm 的强电场^[15]，是一种性能稳定的材料，能够在严苛条件下实现器件的应用。

截止目前，Ga₂O₃ 基日盲紫外探测器的研究涵盖了各种形式的 Ga₂O₃ 材料，包括块材^[16,17]、薄膜^[10,18]和纳米结构^[13,19]材料。通常来说，Ga₂O₃ 块材具有较高的光响应度，但同时暗电流也会较大。然而，块材 Ga₂O₃ 并不适用于商业化应用，这主要是由于以下两方面原因：一方面，块体材料的合成工艺复杂，成本较高，不利于产业化发展；另一方面，块体材料的使用大幅增加了元器件的体积，不利于电子器件的小型化进程。纳米结构（纳米线、纳米带、纳米壳）的 Ga₂O₃ 材料因具有较大的比表面积，通常表现为较高的光响应度和较低的电流。但是纳米材

料不易大面积均匀制备，且可重复性较差，因此，也不适合商业化发展。相较于块体和纳米结构，薄膜型的材料不仅制备方法众多、工艺成熟，而且解决了样品的尺度问题，所以薄膜型材料仍是 Ga_2O_3 基日盲探测器研究中的主流。但是，基于 Ga_2O_3 薄膜的日盲紫外探测器的光电流和光响应度普遍偏低，而且持续电导现象比较严重，无法满足实际应用中器件高响应度、高响应速度的性能要求。所以，目前急需改善 Ga_2O_3 薄膜型探测器的性能。

Ga_2O_3 是一种多功能的材料，除用于紫外探测器外，还可以用来制备晶体管和传感器等。近些年来，受到紫外光电子学研究的推动，宽禁带半导体材料的高能粒子探测和抗辐照特性的研究也成光电子器件领域的研究热点。紫外探测器用于太空任务时会不断的受到各种高能空间粒子（如高能光子、电子、中子等）的辐照，其中，宇宙 X 射线是一种非常重要的高能辐射源。高能 X 射线是波长处在 $0.01\text{\AA}\sim 20\text{\AA}$ 之间，能量很大，频率很高，穿透性又极强的电磁波，可用于医学成像、工业无损探伤等领域。此外，X 射线作为一种独特的光电导诱导源，理论上而言也能引起宽禁带半导体的光响应，信息化和数字化的迅速发展也催生了 X 射线探测的研究。然而，X 射线高能、高穿透性的特点也增加了 X 射线的探测难度。现在研究比较多的 X 射线光电导材料主要有非晶硒^[20]、碘化汞^[21]、碘化铅^[22]和碲锌镉^[23]等包含有高原子序数的化合物。但截至目前，关于 Ga_2O_3 材料对 X 射线探测特性和抗辐照特性的详细报道还比较少，所以迫切需要开展 Ga_2O_3 基 X 射线探测器的研究工作。

1.2 氧化镓材料的基本性质

氧化镓是金属镓的三价氧化物，即三氧化二镓 (Ga_2O_3)，是金属镓的所有单一氧化物中性能最稳定的。 Ga_2O_3 属于宽禁带的半导体材料，其在室温下的禁带宽度在 4.5eV 以上，在可见光区域的透过率高于 80%，在透明光电子领域具有良好的应用前景。作为第三代半导体材料之一，其导电性能、光学性能和光电子器件应用是近些年来研究热点。 Ga_2O_3 可以由固态金属镓或镓的化合物加热氧化的方法制得，也可以通过湿法化学反应镓的盐溶液获得。生长方法和条件不同也会导致不同的氧化镓结晶状态。通常在较低的制备温度（低于 400°C ）下，获得的是非晶态的氧化镓^[24, 25]。而氧化镓晶体具有 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-}$

Ga_2O_3 和 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 共 5 种同分异构体^[26]。在这些同分异构体中，所有的其他异构体结构的 Ga_2O_3 通过加热处理都可得到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ，这五种异构体之间的转化关系可以参照图 1.1^[26]。由于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的物理和化学特性最稳定，所以是科学研究中研究最多的氧化镓异构体形式。

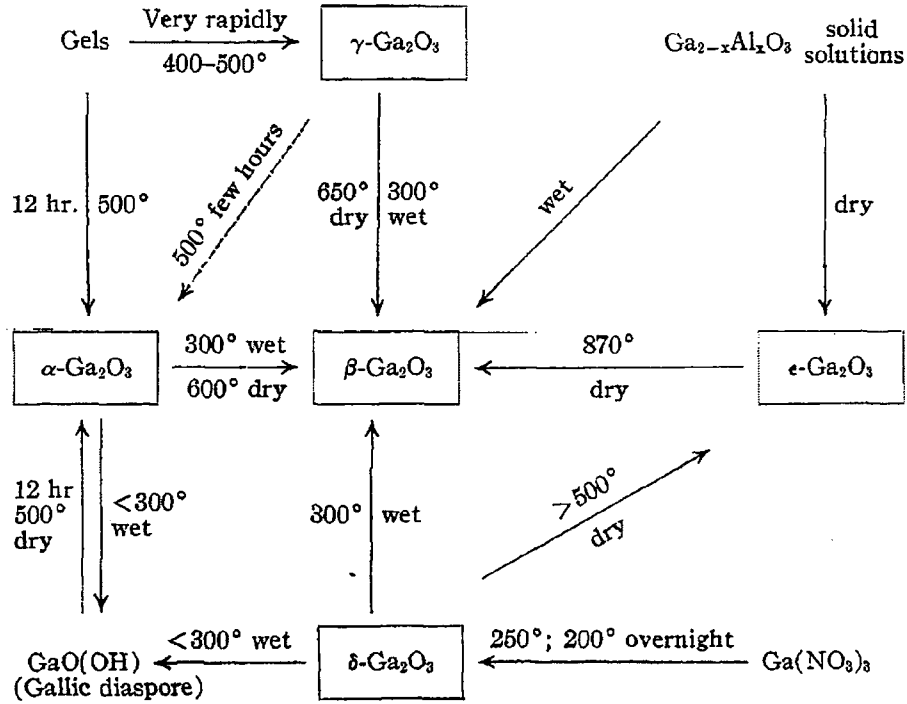
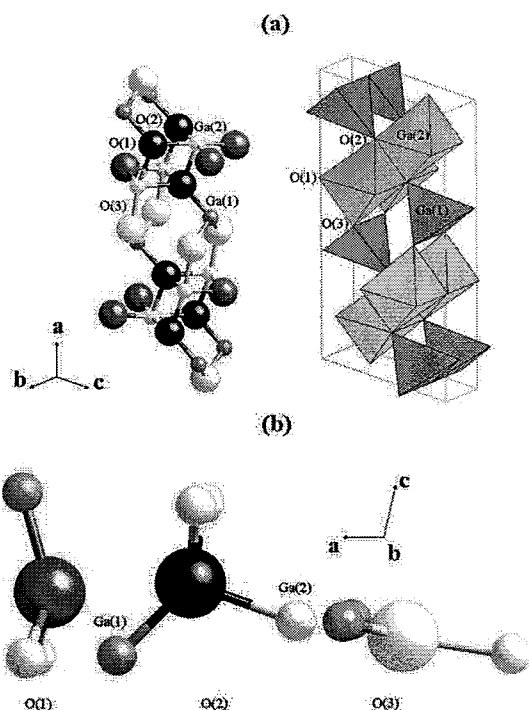


图 1.1 氧化镓同分异构体之间的转化^[26]

最常见的晶体状态， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ，属于单斜晶系，其晶格常数分别为 $a=12.23\text{\AA}$ ， $b=3.04\text{\AA}$ ， $c=5.80\text{\AA}$ ， $\alpha=\gamma=90^\circ$ ， $\beta=103.7^\circ$ 。其晶格结构如图 1.2 所示^[27]，单斜结构的 Ga_2O_3 晶体是由 GaO_4 和 GaO_6 两种不同的结构单元组成，其中结构单元 GaO_4 呈现四面体结构，结构单元 GaO_6 呈现八面体结构。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的一个晶胞中有两种不同位置的金属 Ga 原子，Ga (1) 与 Ga (2)，和三种不同位置的氧原子，O (1)、O (2) 和 O (3)。其中，Ga (1) 位于四面体中心，Ga (2) 位于八面体中心；O (1) 和 O (3) 是三重配位的，而 O (2) 是四重配位的^[27]。

图 1.2 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的晶体结构^[27]

1.3 紫外探测技术

1.3.1 紫外线的分类和特点

紫外光谱区是电磁波谱中波长位于 $10\text{nm} \sim 400\text{nm}$ 之间的电磁辐射，是介于可见光紫端和 X 射线之间的电磁辐射。太阳辐射是地球上紫外光的主要来源，人们的视觉对此波段的光不敏感。为了研究和应用之便，科学界对紫外线进行了划分，根据不同的划分方法将会得到不同的分类结果。其中，比较常见的一种方法是根据紫外线的不同生物效应进行划分的，依此法可将紫外光划分为三个区域，即长波紫外线（UV-A， $400\text{nm} \sim 320\text{nm}$ ）、中波紫外线（UV-B， $320\text{nm} \sim 280\text{nm}$ ）、短波紫外线（UV-C， $280\text{nm} \sim 10\text{nm}$ ）^[28]。

另外一种比较常见的方法是将紫外光划分为四个波段^[29]：

近紫外波段： $400\text{nm} \sim 300\text{nm}$ ；

中紫外波段： $300\text{nm} \sim 200\text{nm}$ ；

远紫外波段： $200\text{nm} \sim 100\text{nm}$ ；

极紫外波段： $100\text{nm} \sim 10\text{nm}$ 。

但由于远紫外波段（200nm~100nm）和极紫外波段（100nm~10nm）的电磁辐射会被空气中的氧气强烈吸收，只能在真空中存在，通常不予以考虑。所以通常讨论的紫外区是波长大于 200nm 以上的紫外光，即指波长处在 200nm~400nm 内的电磁辐射，是一种狭义上的紫外光。

其中来自太阳辐射的 UV-C 波段的紫外光在通过大气层几乎被臭氧层完全吸收，不能到达地面，因此又被称为日盲光谱区。因日盲紫外信号在大气层中的背景噪声很低，使得日盲紫外探测器通常具有较高的信噪比和灵敏度。因此在紫外光探测中，日盲区的探测尤为受到关注。

1.3.2 光电探测器的工作原理

光电探测器是将入射光信号转变成电信号，从而获得入射光信息的元器件。光电探测器一般有两个电极，在一定的电压偏置下实现光探测。其光子探测的原理是基于半导体材料的内光电效应，即当入射光子能量大于半导体带隙时会激发材料的价带电子至导带，导带产生额外电子，价带剩余空穴，形成光生电子-空穴对。在外加电压下，光生的电子-空穴分别被两侧电极收集形成光电流，产生与无光照射下不同的电信号。利用光照产生的电信号可以分析出入射光能量、强度等信息。

1.3.3 光电探测器的主要结构类型

根据探测器结构的不同，光电探测器可以分为光电导型、肖特基型、金属-半导体-金属（MSM）型、金属-绝缘层-半导体（MIS）型、pn 结型、pin 型等。器件结构的不同，使得器件在光电性能方面具有各自不同的特点，下面简要说明几种典型结构探测器的性能特点。

光电导型探测器中两个电极与半导体薄膜形成欧姆接触，在入射光照射下半导体薄膜的电导率发生变化，器件的探测性能主要依赖于半导体的光敏电阻特性。因半导体材料内缺陷的存在，载流子通常具有较长的寿命，光电导探测器常常表现出较高的内部增益。但缺陷捕获态的存在也在很大程度上引起了严重的持续光电导（PPC）现象，器件的响应速度很慢。另外，欧姆接触难以阻挡半导体内本征载流子的运动，因此器件的漏电流较高，信噪比较差。

肖特基结型光电探测器基于电极和半导体材料界面处肖特基势垒，是一种肖特基二极管。肖特基探测器的电学传导特性是基于多数载流子传输的，在光照下，半导体表面处空间电荷区内产生的电子-空穴对能迅速被紧邻电极收集，因此通常具有较快的响应速度。另外，肖特基势垒的存在能够有效阻挡黑暗环境下的载流子传输，因此，器件的暗电流较低，表现出比光电导型探测器高的信噪比和探测灵敏度，但光响应增益通常没有光电导型器件高。

MSM 型结构是在肖特基结型探测器基础上改善而来的，是由两个背对背的金属-半导体接触构成。MSM 结构光电探测器通常具有很快的响应速度，灵敏度较高。另外，对称电极结构可以很好地减小肖特基结的寄生结电容，也可以通过改变叉指的结构参数（电极宽度、间距和长度等）来改变器件的光响应性能，使器件获得较大的光响应增益。MSM 结构探测器的制备工艺也很简单，与晶体管工艺兼容，研究价值较大。

pn 结型光电二极管与肖特基型不同的是，pn 结型是少数载流子传输占主导的少子型器件，由于少子本身浓度低，光生载流子对少子浓度的改变往往是量级上的，因此 pn 结探测器通常具有较高的探测灵敏度，信噪比也较高。但由于少子器件内电荷存储效应的存在，pn 结光电二极管的高频响应特性很差。

pin 型光电探测器是在 pn 结型结构上衍生出来的，是通过在 p 型和 n 型半导体之间插入绝缘层 i 层制备而成的。pin 型结构增大了耗尽区宽度，i 层的存在使光生载流子迅速被强电场扫描到两侧电极，增加了光生电子的收集效率，比 pn 结型具有更高的灵敏度和光响应度。

综上所述，不同结构的光电探测器表现出较大的性能差异，需根据所需的探测性能和应用环境来选择器件结构。

1.3.4 光电探测器的性能参数

用以衡量光电探测器性能的主要参数包括暗电流、光电流、光暗比、截止波长、光响应度、量子效率、响应速度和探测度。下面将详细分析每一性能指标的含义。

(1) 暗电流、光电流和光暗比：暗电流是指在不光/射线照射下，流过光电探测器的电流值，如对于 pn 结型探测器而言，暗电流是指器件不受光时微弱的饱和方向漏电流。光电流即光照下的电流，指光电探测器在外界光照射下，流通

过器件的电流，光电流值是与入射光功率相关的。光电探测器的光暗比是指器件在相同电压下光电流数值与暗电流数值的比值。性能优异的光电探测器需具有较低的暗电流，高光电流和高光暗比。

(2) 截止波长：对于半导体光电探测器，当接受不同波长的入射光辐照时，理论上说，只有入射光子的能量 $h\nu$ 大于半导体有源层的禁带宽度 E_g 时，才能激发价带电子的带间跃迁，产生电子-空穴对从而产生光电流。因此，截止波长对应的能量正好等于带隙 E_g ，即

$$h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = E_g \quad (1.1)$$

在上式中， $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ，为普朗克常数， c 为真空中光速，将常数数值带入公式(1.1)，可得截止波长

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240.68}{E_g(\text{eV})}(\text{nm}) \quad (1.2)$$

波长 λ_0 即为能使光电探测器产生光电流的最长波长，又叫截止边。但实际中，半导体材料中往往会存在价带带尾态和带间缺陷态，这使得波长大于 λ_0 的光子也可能诱导器件产生光响应。

(3) 量子效率：是描述探测器光电转换能力的参数之一，可分为内量子效率 (IQE 或 η_i) 和外量子效率 (EQE 或 η_e)。内量子效率指光敏材料产生的电子-空穴对数与吸收入射光子数的比值。外量子效率是指光电探测器收集到的电子-空穴对数 (产生的电子空穴对数经过复合等过程) 与入射光子数的比值。器件内量子效率通常接近于 1，而不同性能器件的外量子效率会有较大差异，因此，通常说的量子效率指外量子效率。外量子效率的计算公式可表示为

$$\eta_e = \frac{I_{ph}}{q\Phi} = \frac{I_{ph}h\nu}{qP_{opt}} \quad (1.3)$$

其中， I_{ph} 为入射光子能量为 $h\nu$ 时器件的光生电流， I_{ph} 在数值上等于光照下总电流值减去暗电流值， Φ 为入射光通量， P_{opt} 是能量为 $h\nu$ 的光子的光功率。

(4) 光响应度：是反映光电探测器将光能转化成电能能力的又一个重要参数，是指单位入射光功率下器件产生的光电流的大小，其表达式为

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{opt}} = \frac{\eta_e q}{h\nu} = \frac{\eta_e \lambda (nm)}{1240.68} (A/W) \quad (1.4)$$

在计算时，当入射光波长 λ 的单位是 nm 时，所得的响应度的量纲为 A/W。由公式(1.4)可知，光响应度 R 与外量子效率 η_e 呈正比，假设器件中不存在光响应增益，

当外量子效率取最大值 1 时，光响应度 R 的最大值为 $\frac{\lambda (nm)}{1240.68} (A/W)$ 。若实际所

得的光响应度大于 $\frac{\lambda (nm)}{1240.68}$ 的值，表明器件中存在内部增益机制。

(5) 响应速度：描述探测器对瞬态光辐照响应性能的参数。按对器件施加光照和移除光照两个瞬间，可划分为光电流变化上升沿和下降沿。上升沿响应速度用光电流上升时间 τ_r 表示，下降沿响应速度用暗电流下降（弛豫）时间 τ_d 表示。对于 τ_r 和 τ_d 的数值，目前文献中主要有两种方法提取方法^[13]：（1）10%-90%响应速度：即 τ_r 为光辐照开始后光电流从峰值光电流的 10% 上升至峰值光电流的 90% 所用的时间， τ_d 用光照结束后电流由峰值光电流的 90% 下降到峰值光电流的 10% 所用的时间。（2）时间函数拟合法：即用一定的指数函数去拟合瞬态光响应的上升沿和下降沿的方法。常见于文章中的拟合函数有三种：单 e 指数函数 $I = I_0 + A \exp(-t/\tau)$ ^[18]、双 e 指数函数 $I = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ ^[10, 30] 和广延指数函数 $I(t) = I_s + I_0 \exp[-(t/\tau)^\beta]$ 。各拟合函数中的 τ 即为所需的时间参数，上升沿对应 τ_r ，下降沿对应 τ_d ，对于双 e 指数拟合时的两个时间参数 τ_1 和 τ_2 分别为响应时间中的快速部分和慢速部分。

(6) 探测度：表征探测器从噪声中探测光信号能力的参数。在白噪声情况下，归一化探测度的计算公式为

$$D^* = \frac{\sqrt{A\Delta f}}{NEP} \quad (1.5)$$

式中 A 为探测器受光面积， Δf 为探测器带宽， NEP 指的是 1HZ 带宽内信噪比为 1 时的均方根入射光功率，称为噪声等效功率。

1.4 X 射线探测器

1.4.1 X 射线及其探测

X 射线是能量介于紫外光和 γ 射线之间的高能电磁辐射，是由德国物理学家伦琴于 1895 年发现的。经过一百多年的发展，X 射线在医学成像、癌症治疗、工业无损检测、公共安全检测、星际导航、晶体结构分析、材料光电子能谱分析等方面都有着广泛而重要的应用。在众多 X 射线的应用中涉及到的一个重要的问题是如何将不可见的 X 射线转换成电信号，即 X 射线的探测问题。X 射线探测技术是基于 X 射线与物质相互作用发生光电导或电离激发等效应，产生次级电子并经后端电子学处理产生电信号。衡量 X 射线探测器的主要性能指标有灵敏度、空间分辨率、时间分辨和成像面积等。一个高性能的 X 射线探测器应当具有高探测灵敏度、空间分辨率高、响应快速、且能大面积集成的特点。在实际应用中，优异的 X 射线探测器还需具有体积小、功耗低、成本低和寿命长等优点。

1.4.2 X 射线探测器种类

常用的 X 射线探测器按其探测机理的不同大体可以分为三类：气体探测器、闪烁体探测器和半导体探测器。下面将简要介绍每种探测器的结构配置、探测原理及其优缺点。

气体探测器是以气体为探测媒介的，探测气体常以惰性气体为主。入射的高能 X 射线与电极板间的气体发生碰撞，将能量传递给气体分子并使气体分子电离成正离子和电子。当外电路施加电压时，正离子和电子分别向相反的电极移动，被电极收集后形成电信号。气体探测器通常具有较高的探测灵敏度，但整个器件通常具有较大的体积和重量，且使用过程中需对气体施加高压，气密性差，容易引起泄露。气体 X 射线探测器在早期的外太空高能辐照探测中使用较多，但笨重的外形增加了卫星搭载的难度，近些年来已经逐渐被取代。

闪烁体探测器对 X 射线的探测属于间接型探测，它的核心部件包括闪烁体、光学系统和可见光探测器。其对 X 射线探测的实现需要经过两个过程：首先，闪烁体吸收 X 射线并发出可见光；然后，可见光经光学系统后照射到可见光探测器上被转换成电信号。电信号经电路系统采集后转换成数字信号输出，从而可以获得 X 射线的信息。闪烁体是该类 X 射线探测器中的重要光转换层，它是经高

能粒子或射线辐照后能够发光的材料，依赖的是激发态原子退激时的荧光辐射过程。闪烁体探测器对高能段 X 射线的探测效率高，但由于在闪烁体的光转化过程中不可避免的会存在光损失，因此闪烁体探测器具有较低的量子效率和较差的成像质量。

半导体探测器与闪烁体探测器不同，它是属于直接型的探测器，是利用探测材料的光电效应实现 X 射线探测的，即半导体材料吸收高能 X 射线并产生电子-空穴对，X 射线诱导的载流子被外电路收集后形成电信号。直接型探测结构避免了闪烁体的光转化过程，且半导体 X 射线探测材料多具有直接带隙，电子-空穴对产生率高。因而直接型的半导体探测器比闪烁体探测器具有较高的量子效率、空间分辨率和成像质量。另外，半导体探测器不需要可见光探测阵列器件，在结构方面更加简单。随着半导体技术的不断进步和产业化发展，半导体探测器已成为 X 射线探测领域的主流。

1.4.3 直接型 X 射线探测主要的光电导材料

由于直接型探测材料是基于半导体的光电导特性，而光电导的大小与半导体材料的载流子浓度、缺陷浓度和能带结构等相关。从这三个方面考虑，本征半导体比掺杂半导体在受辐照后载流子浓度上的改变更明显，低缺陷浓度的材料能降低光生载流子的复合率提高光电导。另外，直接带隙材料具有更高的光吸收系数和带间跃迁几率。因此，本征高阻的、体内陷阱态密度低且具有直接带隙的半导体材料适合作为直接型 X 射线探测材料。另外，为满足大面积探测的需求，做 X 射线探测的半导体材料还应能够大面积制备且具有较低的成本，出于此考虑，与单晶材料相比，非晶或者多晶材料更能满足要求。

如本章引言所述，常用的直接型 X 射线探测材料主要有非晶 Se、PbI₂、HgI₂、CdTe、CdZnTe 和 PbO 等。这几种材料作为 X 射线探测具有以下优点：首先，载流子浓度普遍较低，电阻率较高，使得探测器的暗电流较低，噪声低，探测灵敏度高；其次，这些材料都包含原子序数较大的元素，增大了物质与 X 射线相互作用的散射截面，增加了 X 射线的吸收效率。然而，目前的直接型探测器的工作温度范围还有待提高。如非晶 Se 的玻璃化转变温度较低，温度的改变会造成探测器性能的不稳定，通常只能工作在 10°C~35°C 之间。此外，这几种探测材料都属于中低带隙的半导体材料，禁带宽度小于 3eV，在耐压、抗辐照等方面仍然面

面临着挑战。为了提高探测器的耐高压和抗辐照特性,具有宽带隙的第三代半导体,如金刚石、SiC、GaN 和 ZnO 等材料,逐渐成为 X 射线探测器研究的新宠并取得了显著的发展。

第 2 章 实验仪器、原理及研究方法

如上一章所述, Ga_2O_3 材料具有优异的光电性能, 在光电子领域具有重大的研究价值。在本论文中, Ga_2O_3 基光电探测器是基于薄膜型材料的, 薄膜的制备中涉及了射频磁控溅射、热蒸发和退火处理等过程。通过原子力显微镜 (AFM)、透射谱、X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等表征方法对薄膜样品的表面形貌、透过率、结晶特性和组分情况进行了表征。

光电探测器的结构各式各样, 在本论文中, 所有探测器件都采用平面 MSM 结构, 是通过微纳加工工艺实现的, 包括光刻、显影、电极沉积、溶脱剥离和超声压焊/银胶引线等过程。器件的光电基本性能的测试主要采用了本课题组自行搭建的以 Keithley 数字源表和光纤光谱仪为主的光电测试系统。关于瞬态响应速度测试, 我们还利用脉冲激光器、示波器和源表等搭建的响应速度测试系统。针对柔性器件, 本章也将简单介绍柔性器件弯曲和疲劳测试方法。

2.1 薄膜生长与器件制作装置介绍

2.1.1 射频磁控溅射系统

磁控溅射是物理气相沉积中一种常用的镀膜方法。在磁控溅射系统中, 靶材充当阴极, 阴极和阳极之间有正交的磁场和电场, 真空腔体内充有惰性气体 (一般为 Ar 气)。电子在外加电场下运动时与 Ar 原子发生碰撞电离, 产生 Ar^+ 和新电子。在电场作用下, Ar^+ 加速向阴极运动, 当高能的 Ar^+ 轰击靶材表面时发生溅射, 产生靶材原子或原子团。中性的靶材原子以一定的速度在腔内运动, 当遇到温度较低的衬底时冷却形成薄膜^[31, 32]。

磁控溅射研究早期是直流磁控溅射, 即加在阴极和阳极之间的电场为直流电场。直流溅射中通常只能选用导电性好的靶材。因为, 在直流电场下, 绝缘靶材表面被轰击出来的阳离子难以转移, 造成靶材表面正电荷积累, 削弱外加电场, 使得直流放电难以维持。为解决上述问题, 射频磁控溅射方法应运而生。与直流溅射不同的是, 射频溅射采用频率为 13.56HZ 的交变电场, 有效避免了阴极附近的正电荷积累问题。

射频磁控溅射方法适用于溅射任何材料，包括金属、半导体、陶瓷、绝缘体等。另外，其还具有工艺简单、易重复、能大面积成膜、薄膜沉积速率快、致密性好、与衬底结合好的优点。基于上述优点，射频磁控溅射方法在科学研究中被广泛应用。在本论文中， Ga_2O_3 薄膜和 ITO 电极都是采用自行搭建的射频磁控溅射系统完成，其实物图如图 2.1 所示。该系统的靶基距在 8cm 范围内可调，真空可达 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ，还配有 Ar、 O_2 和 N_2 三路气体。在本文中，薄膜溅射均采用 10sccm 的 Ar 气，在第 4 章和第 5 章 Ga_2O_3 活性层的溅射中引入了微量氧气，调控沟道性能。

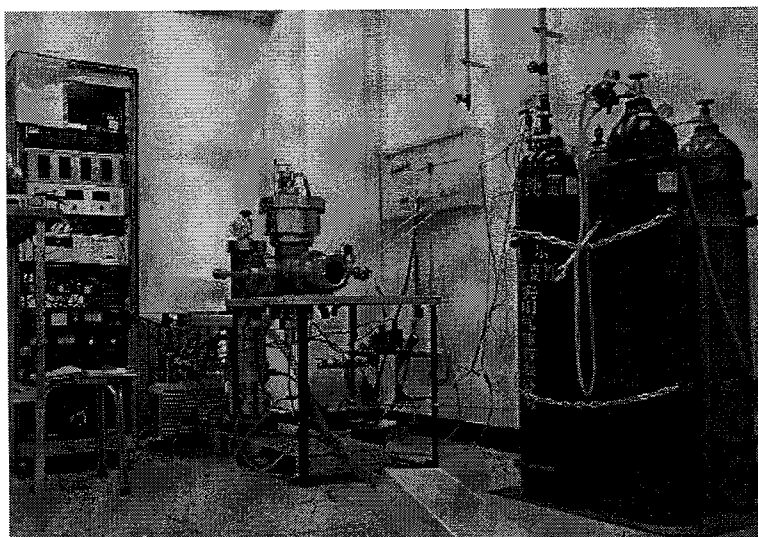


图 2.1 本论文所用的射频磁控溅射系统

2.1.2 热蒸发镀膜系统

热蒸发是一种比较成熟的薄膜沉积技术，其基本原理为：将金属源和待镀膜的基片放在真空腔体中，通过电阻加热的方法将金属源加热，金属原子获得一定能量后气化，金属源束流到达基片上凝结形成薄膜。热蒸发镀膜法工艺简单、成本低廉、适用于多种金属材料。但由于蒸发出来的金属原子能量低，到达基片后原子不易迁移，致使薄膜的致密性差，结晶度低，且与基片结合性差，薄膜易脱落。因此，热蒸发适用于对薄膜质量和粘附性要求不高的情况。在本论文第三章中，金属 Ga 层和非致密的金属 Al 纳米颗粒采用热蒸发的方法实现。图 2.2 所示为本论文中样品制备所用的热蒸发系统的实物图。

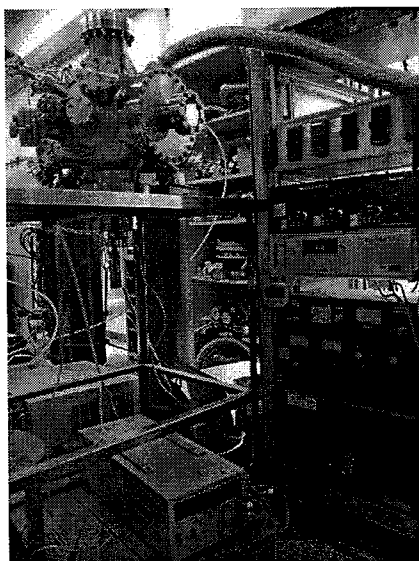


图 2.2 热蒸发系统实物图

2.1.3 管式热退火炉

管式退火炉是一种主要应用于冶金、电子、陶瓷、新材料开发和化工等领域，可以在一定气氛按特定温度变化程序工作的设备。在半导体薄膜制备和器件制作过程中，经常用于薄膜样品的氧化、扩散和退火处理以提高薄膜质量，也可用于对元器件加热处理，改善半导体与电极之间的接触情况。

本论文中所用的退火炉设备是合肥科晶公司的型号为 GSL-1400X 的单温区管式炉，其实物图如图 2.3 所示。该型号的高温管式炉的炉管采用高纯 Al_2O_3 材料，炉管内部两端有炉塞，并通过密封法兰与外界隔绝，最高温度可达 1400°C ，采用硅碳棒加热，温度控制精度在 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，升降温速率 $\leq 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，目前接有 Ar、 O_2 、 N_2 三路气体。



图 2.3 本论文中所用管式退火炉实物图

2.1.4 紫外光刻技术

紫外光刻是微纳加工工艺中最为常用的实现图形转移的技术之一，又称为紫外曝光。紫外光刻技术采用特定波长的紫外光作为光源，紫外光经带有图形的掩膜版后照射到光刻胶上，光刻胶经紫外光照后发生改性，经特定的显影液后形成与掩膜版上图案相对应的结构。光刻精度受光学衍射极限的影响，为光刻出更细小的结构，需选用短波长的光源。在半导体器件小型化趋势的不断推进下，光刻技术的光源也从近紫外，发展到深紫外以致于极紫外波段。在紫外光刻技术中最常用的光源波长处在 200nm~450nm 范围。

一般紫外光刻工艺涉及样品表面预处理、涂光刻胶、前烘、对准曝光、显影、定影、刻蚀和去胶等工艺步骤^[33,34]。其中，表面预处理是采用异丙醇、丙酮、酒精等超声清洗，以去除样品表面的有机物、颗粒等污染物。涂光刻胶过程一般采用旋涂的方法，光刻胶的厚度与匀胶、甩胶的时间和转速相关。针对不同厚度的光刻胶需采用不同的曝光剂量和显影参数。光刻胶分为正性和负性两种，正性光刻胶是指受光区域的长链分子变短，能够溶解于显影液，而不受光区域不能被溶解。负性光刻胶性能与正性胶正好相反，只有不受光区域能溶于显影液。前烘过程是为了去除胶中的有机溶剂，加速光刻胶固化。曝光前的对准操作通过光刻机的样品台控制系统和掩膜版上的对准标记实现，对准是套刻过程中保证结构精准性的必要前提。具体的曝光过程具有多种模式可选，如接近式曝光、硬接触式曝光、软接触曝光和真空曝光等。在本论文的实验中，均采用硬接触式曝光模式。显影是实现图形转移的关键，显影液与经曝光后的光刻胶的反应具有选择性，使得光刻胶形成了与掩膜版相对应的结构。定影步骤可稳定光刻胶的结构，也可以除去样品表面残留的光刻胶和显影液。刻蚀过程是在带有结构的光刻胶下，经干法或湿法刻蚀方法除掉没有被光刻胶保护的薄膜，使得薄膜的结构与显影后光刻胶结构相同。去胶是在图形转移完成后采用一定溶剂（通常是丙酮）去除多余的光刻胶的过程。

采用某一特定结构的掩膜版，通过不同的方法可以使薄膜形成与掩膜版相同和互补两种形式的图案，图 2.4 的示意图显示了以正性光刻胶为例图形转移的两种方法。若想形成与掩膜版透光区域相同的结构，采用的是涂胶→光刻→显影、

定影→沉积薄膜→去胶的流程。如若要获得与掩膜版透光区域互补的结构，需依次按沉积薄膜→涂胶→光刻→显影、定影→刻蚀→去胶的步骤进行。

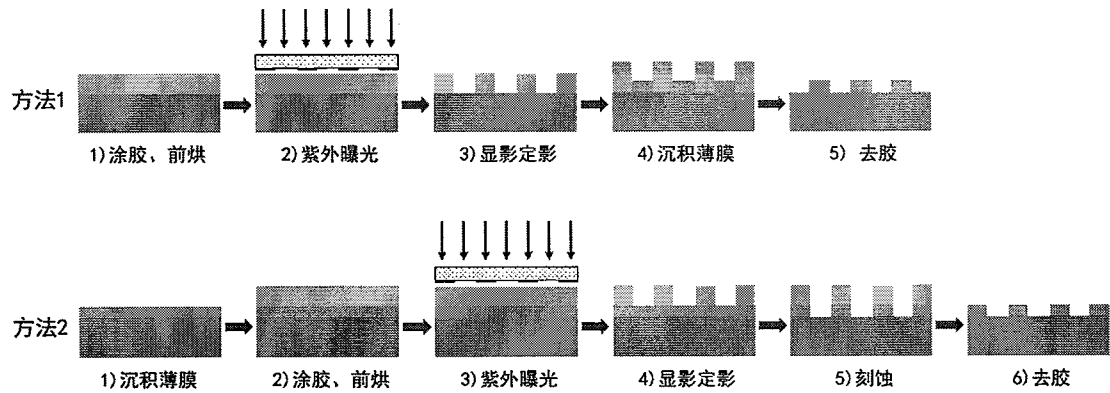


图 2.4 以正性光刻胶为例实现图形转移的两种方法

本论文器件制作中采用的是德国 Karl Suss 公司型号为 MA6 的亚微米紫外曝光系统，图 2.5 所示为该装置的实物图，曝光光源为汞灯的 I 线（365nm）^[34]。

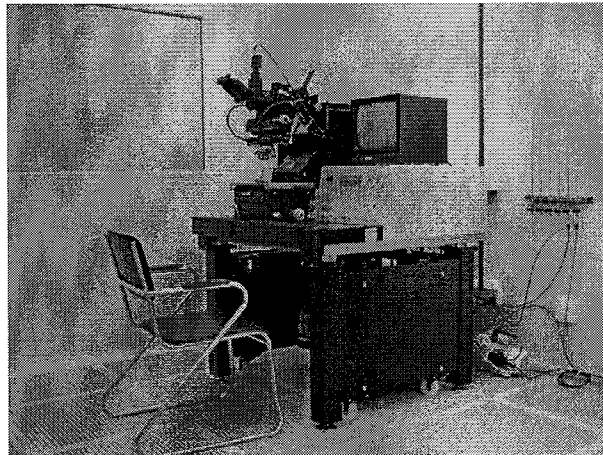


图 2.5 MA6 型号紫外光刻机的实物图

2.2 薄膜表征技术

2.2.1 原子力显微镜

原子力显微镜（AFM）是一种常用的分析样品表面形貌的表征方法，它主要是由带针尖的微悬臂、运动检测装置、信号反馈系统、信号采集和处理系统做成。AFM 是通过检测微型力敏感系统与样品表面原子间相互作用力来进行表面形貌分析的，参照图 2.6，具体说来是：带有针尖的微悬臂在样品表面运动时，针尖与样品表面原子间存在微弱的相互作用力，当样品表面形貌发生变化时，探针与

样品间的作用力发生变化，这将促使对微弱力敏感的悬臂梁产生摆动，映射到悬臂梁上的激光光斑的位置也会相应发生移动，并被 CCD 探测器探测进而转换成电信号传给后续的反馈系统，由压电陶瓷制成的扫描管接受到反馈信号后将调整样品与针尖作用力。

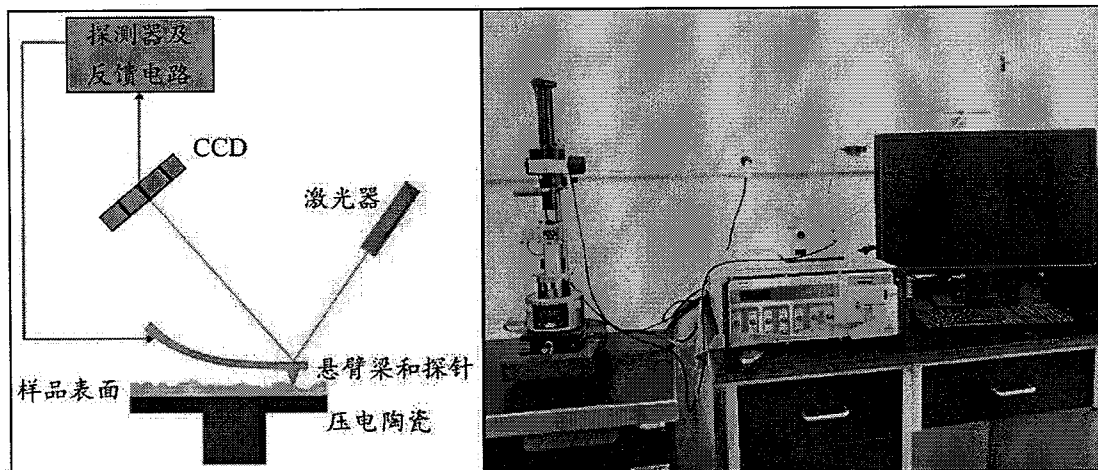


图 2.6 原子力显微镜原理图和实物图

原子力显微镜对工作环境和样品要求不高，可以在真空、大气甚至是液体氛围中工作，可以用于检测导体、半导体表面，也可以用于表征绝缘体形貌，因此迅速成为微纳米科学领域重要的样品形貌分析方法。本论文中所使用的是布鲁克公司研发的 MultiMode 8 型号的原子力显微镜，其具有智能成像模式、接触模式、轻敲模式多种模式可选，且能在液下工作，扫描面积可大于 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 。

2.2.2 X 射线衍射

X 射线衍射是进行物质晶体结构分析的一种重要手段，可以对样品的结晶质量、组分、应变和结构缺陷等方面进行无损检测，应用非常广泛^[35,36]。X 射线源可以是实验室常用的 Cu 靶 K_{α} 线，也可以是高能同步辐射光源。随着 X 射线晶体学的不断发展和 X 射线衍射数据库的不断完善，利用 XRD 图案分析晶体结构变得更加简单和方便。

X 射线衍射与电子衍射法相似，都是电磁波与周期性晶体结构发生的衍射现象。晶格点阵被当做 X 射线的衍射光栅，X 射线在晶格结构中发生衍射遵从布拉格方程，如图 2.7(a)所示，入射光照射到晶面间距为 d 的晶面上，当入射光与晶面夹角为 θ 时，根据反射定律，出射光与晶面夹角也为 θ ，X 射线发生衍射时

遵从公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 。在衍射条件下，入射光和反射光的方向以晶面法线保持镜面对称关系，当晶面相对入射光转动 θ 时，反射光转动 2θ 角度，这便是 X 射线衍射中做 θ - 2θ 扫描测试的原理。

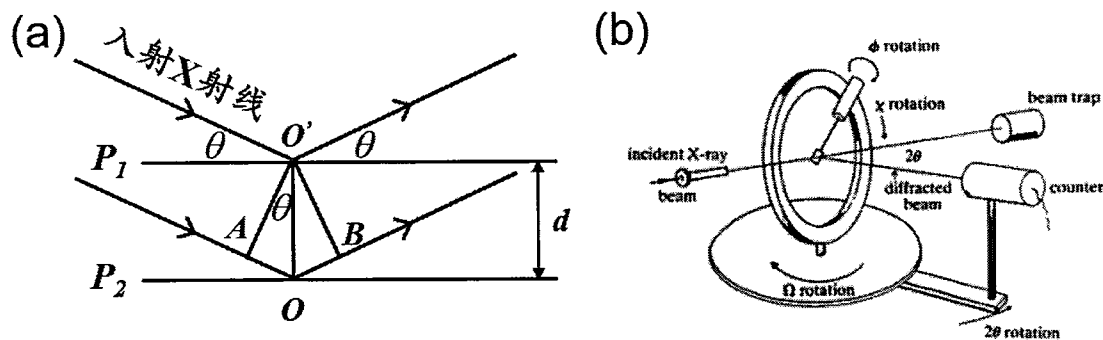


图 2.7 布拉格反射示意图和四圆衍射仪示意图

高分辨 X 射线衍射装置配备的四圆衍射仪可以实现四个维度的旋转，如图 2.7(b)所示，四圆衍射仪中的四个圆分别 ω 圆、 2θ 圆、 χ 圆和 ϕ 圆。改变四圆衍射仪的转动方式，X 射线衍射还可以实现 ω 扫描和 ϕ 扫描测试。本论文中薄膜的 XRD 测试采用的是 Rigaku 公司 SmartLab 型号的高分辨 X 射线衍射仪，其 X 射线管常规的工作电压是 40KV，工作电流为 200mA。由于本论文中薄膜样品的结晶性较差，测试时均采用是略入射配置。

2.2.3 透射电子显微镜

透射电子显微镜 (TEM) 是一种通过电子衍射的原理来分析物质微观结构的表征手段，它是以电子束作为光源，并通过电磁透镜聚焦成像的。由于电子的波长远短于可见光的波长，因此，透射电子显微镜具有比光学显微镜高得多的放大倍数和分辨率，能够实现原子级的分辨，可以更加直观地研究物质在原子层面的精细结构。

透射电子显微镜由电子光学系统、电源与控制系统和真空系统三部分组成。其中，电子光学系统又可以分为照明系统、成像系统、观察与记录系统，是整个透射电镜的核心部件^[36]。透射电子显微镜工作时，由照明系统中的电子枪发射出电子束，在真空通道中传输后经聚光镜聚焦，电子束穿过样品后便携带了样品的结构信息，最后经物镜聚焦放大后在物镜的像平面上形成显微图像，在物镜的背焦面上形成衍射图案。

本论文中，薄膜样品的 TEM 表征采用的是日本电子株式会社生产的型号为 JEM-2010F 的透射电镜，其实物图如图 2.8 所示。

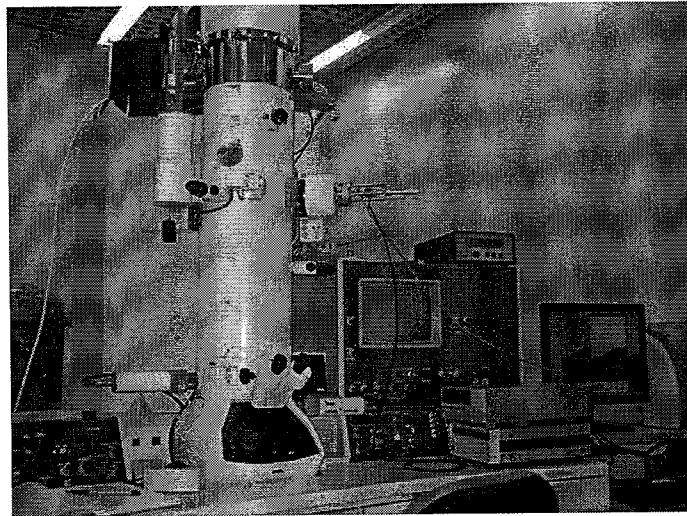


图 2.8 JEM-2010F 透射电子显微镜装置图

2.2.4 X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱 (XPS) 是利用物质的光电效应来研究样品表层元素组分和化学环境的一种表面分析技术^[36, 37]。用具有特定能量的 X 射线光子照射样品表面，物质内的原子或分子的电子吸收入射 X 射线的能量，壳层电子克服原子核的束缚发生受激发射形成光电子，XPS 系统收集从样品中发射出来的光电子并通过能量分析器确定光电子的动能，给出光电子能谱。经 X 射线激发产生的光电子的能量满足公式

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (2.1)$$

在上式中， E_k 为光电子的动能，为 XPS 系统测试值； $h\nu$ 为入射 X 射线的能量，在实验室应用中，XPS 所用的 X 射线源通常选用 Al 靶 K_α 射线 (1486.6eV) 或 Mg 靶 K_α 射线 (1253.6eV)； ϕ 为光谱仪的功函数，对于特定系统也为已知数值。 E_b 为出射光电子的结合能，通过 XPS 测试 E_k 的值，并根据公式(2.1)可计算出来。

由于特定元素的内层电子在特定原子轨道上的结合能是特征的，且同一原子在不同分子形态下电子的结合能差异不大，因此 XPS 方法可以用来进行元素种类鉴定^[38]。此外，XPS 数据分析时可以结合每种原子在测试中的相对灵敏度因子对样品中元素的相对组分进行定量分析。原子所处的化学环境的变化将引起电子

结合能的改变，因此通过 XPS 数据可以进一步分析表面元素的化学态和成键情况等。

XPS 技术具有很高的探测灵敏度、理论上能够分析除 H 和 He 以外的所有元素，且对样品表面损伤很小，因此其应用很广泛。但由于光电子从样品的逃逸过程中会经历各种碰撞过程，通常只有距样品表层几纳米范围内的光电子才能够逃逸出来，因此，XPS 是一种表面的分析手段。

2.2.5 其它薄膜表征手段

透射谱：入射光通过样品薄膜后的强度与入射光初始强度的比值，直接反应了薄膜样品对不同波长光的透过率情况。已知透过率和薄膜的厚度信息，可将透射谱转换成吸收光谱，是研究薄膜能带结构、光学带隙的重要方法。本论文中的透射谱采用日本 Shimadzu 公司 UV-3600 Plus 型号的紫外-可见-红外光谱仪进行测试，图 2.9 所示为该系统的实物图。

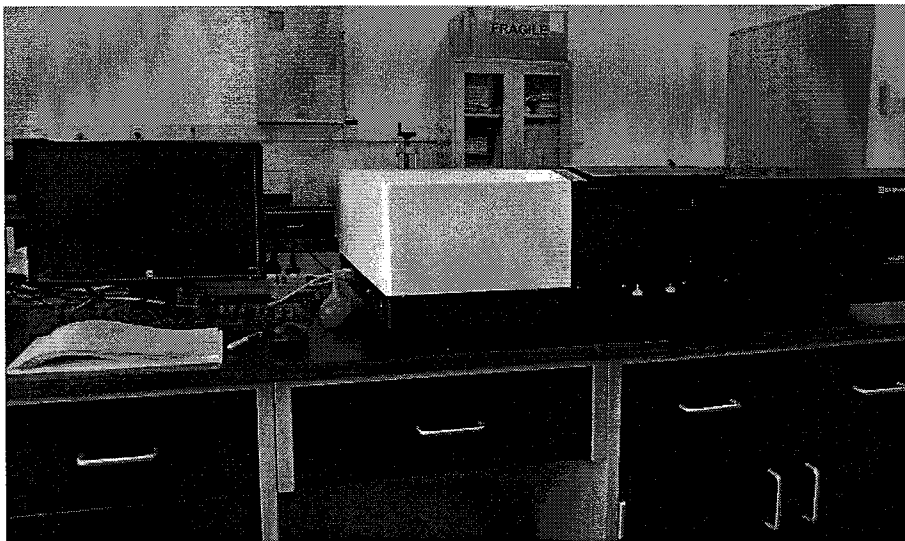


图 2.9 UV-3600 Plus 型号的紫外-可见-红外光谱仪实物图

消光谱：消光部分是指入射光通过样品后，入射光中减少的部分，包括被样品吸收的部分，也包括被样品散射掉的部分。经常被用于研究入射光经过金属纳米粒子阵列后消光的变化情况，进而分析金属纳米粒子激发的表面等离子激元的能量分布情况^[39,40]。消光谱的测试方法比较多，本论文中金属 Ga 纳米膜的消光谱采用椭偏仪进行测试并经数据处理获得，本论文中所用椭偏仪的装置图如图 2.10 所示。



图 2.10 椭圆测试所用装置实物图

2.3 器件测试方法及技术

2.3.1 光电测试系统

I-V 表征：对半导体元器件性能的基本表征中，电流-电压（I-V）关系曲线是表征器件电学传导特性的最简单也是最基本的手段。在半导体器件测试中，I-V 测试不仅能用于表征器件传导性能，也可以用来深入分析电极与半导体材料的接触、势垒高度变化情况，进而获得与载流子传导相关的物理机制。本论文中光电探测器的电学传导特性涉及暗环境和光照下的 I-V 关系测试。基于 Ga_2O_3 材料的高阻特性，器件的暗电流极其微弱，因此，对于暗环境中器件的 I-V 测试采用的是高精度的 Keithley 4200 半导体参数分析仪，如图 2.11(a)所示。对于紫外光照射下器件 I-V 特性的表征，采用手持紫外灯作为光源，Keithley 6487 皮安表作为电源起到对器件施加电压并进行电信号采集的作用。

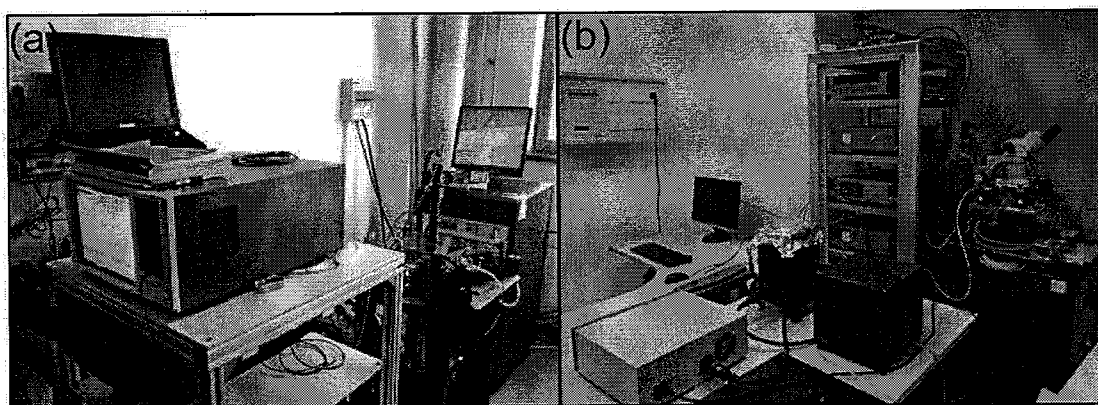


图 2.11 (a) Keithley 4200 半导体参数分析仪实物图；(b) 自行搭建的光电测试系统。

光响应度测试：如第一章所述，光响应度是表征光电探测光响应能力的一个重要指标。要想获得光电探测器响应光谱范围和谱图变化情况，需要测试光响应

度随波长的变化关系。在测试时需要用不同波长的单色光照射光电探测器，用电表收集探测器的输出光电流，然后用某一波长入射光下的光电流除以相应入射光的光功率便可获得这一波长对应的光响应度的值，最后做出光响应度随入射波长的变化关系曲线，这便得到了器件的光响应谱。在本论文中，我们采用计算机、Keithley 6487 皮安表和卓立汉光的 Omni- λ 180i 型号的光纤光谱仪自主搭建了一套光响应测试系统，图 2.11(b)所示为该套系统的实物图。其中，Omni- λ 180i 型号的光纤光谱仪的光源是紫外增强的功率为 150W 的氙灯，光谱扫描范围覆盖 190nm~1100nm。通过计算机程序控制光谱仪的分光、扫描情况，并同时收集光电探测器经相应单色光照射后的光电流数值，通过数据处理最终获得器件的光响应谱。

2.3.2 光响应速度测试

如第一章中所述，器件的响应速度是通过瞬态响应谱进行分析获取的。因此，测试光电探测器的瞬态响应谱是必须的，这就需要用瞬态光源照射光电探测器，并用相关电学系统捕捉探测器发出的瞬态电信号。本论文中器件的瞬态响应测试采用的是我们自行组建的一套光响应速度测试系统。这套系统包括电流源、样品架、示波器和瞬态光源。其中，电流源采用 Keithley 6487 皮安表。另外，我们采用 Lambda Physik 公司的 LPX 300 KrF 准分子激光器作为瞬态激发光源，其波长为 248nm，脉冲宽度为 20ns，测试时采用的激光频率为 1HZ。图 2.12(a)所示为实际测试时，测试系统的配置实物图。

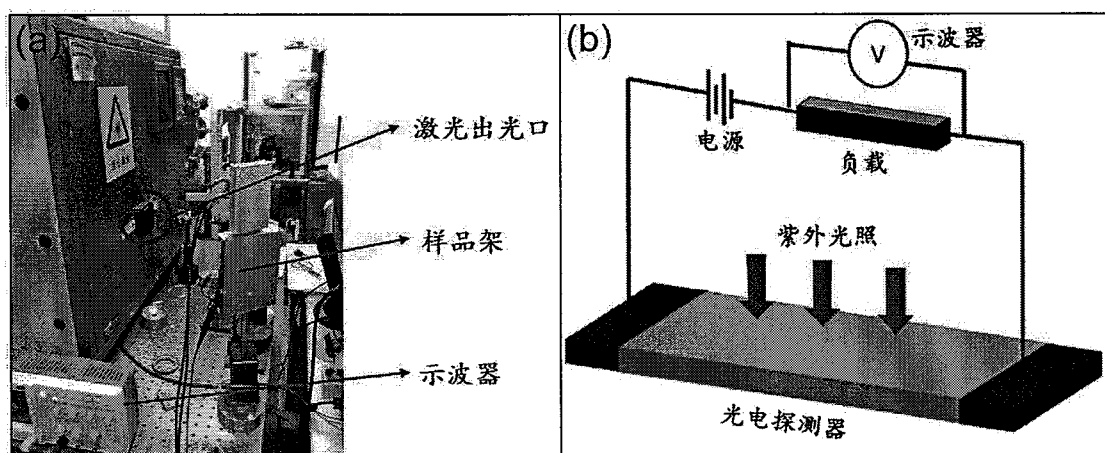


图 2.12 (a) 光响应速度测试系统实物图；(b) 响应速度测试原理示意图。

在测试时，将电源表与光电探测器件和一个 $100\text{M}\Omega$ 的负载串联成通路，示波器并联在负载两端，如图 2.12(b) 的测试原理示意图所示。假设光电探测器在暗环境时的内阻为 R ，电路中负载阻值为 R_0 。光响应速度测试的原理是设定电源输出为恒定电压 V ，观测对探测器施加光照前后示波器电压信号的瞬态变化谱。具体来说，当无脉冲激光时，示波器探测到的电压信号为

$$V_0 = \frac{V \times R_0}{R + R_0} \quad (2.2)$$

248nm 脉冲激光信号照射到探测器上，吸收层的光电导效应使得器件的电阻减小为 R' ，则示波器上测试到的电压信号为

$$V'_0 = \frac{V \times R_0}{R' + R_0} \quad (2.3)$$

因为 $R > R'$ ，所以 $V < V'$ ，对于脉冲激发光，示波器将探测到脉冲变化的电压信号。对于器件响应的下降沿，由于探测器光敏材料内光生载流子复合存在一定时间，当脉冲激光消失后，器件的电阻和电流不能立马恢复至黑暗环境下数值，因此，示波器探测到的负载上的电压信号也是缓慢下降的。通过分析示波器上电压随时间变化关系，就可以获得探测器的下降沿响应时间。光响应上升沿的速度提取也具有相同原理，即光生载流子在光照瞬间从产生到饱和需要短暂时间，因此在光照瞬间示波器的电压上升过程也有一个很短暂的过程。但由于脉冲激光半高宽很窄，光照瞬间光电流上升往往很迅速以致于示波器探测到的电压信号是瞬间饱和的，很难得到更精细的上升沿时间值。

2.3.3 柔性器件弯曲测试

随着柔性显示和各种可穿戴电子设备的发展，柔性电子学的研究也正在快速向前推进。在实际应用中，柔性电子器件可能被用于各种弯曲状况下，承受各种不规则的扭曲和拉伸，甚至可能经受不断的弯折。因此，对于柔性电子学器件，除了平坦状态下基本的电学性能测试外，更重要的是了解柔性器件的机械性能，即需要测试其在不同的弯曲情况下和承受多次弯曲应力之后性能。

目前，在科学研究中对柔性电子元器件进行弯曲测试的方法主要有两种^[41]，如图 2.13 所示。一种是将柔性器件紧贴在弯曲硬质曲面上，另一种是将器件放在夹具之间，靠侧向压力的作用器件自动向上拱起。这两种测试方法各有利弊，

在第一种方法中,选择不同弯曲方向的曲面,可以开展器件承受压应力和拉应力两种情况下的弯曲测试,如图 2.13(a)所示,且下方的硬质曲面使器件更加稳固,探针与电极的接触状态更好。但这种弯曲测试方法在进行不同曲率下的弯曲时需选择或定制不同的曲面,而且难以进行多次弯曲的疲劳测试。第二种方法正好弥补了第一种弯曲形式的不足,可以随意改变弯曲半径进行测试,且能依赖于夹具的螺杆和电动马达对器件多次弯曲。但这种方法下的器件弯曲下方没有着力点,弯曲情况不稳定,且在使用探针测试时会存在接触不稳定的问题。在本论文柔性探测器的弯曲测试时,我们采用自制的夹具并依照第二种弯曲测试方法开展了不同弯曲情况下和多次弯曲之后器件性能的测试。

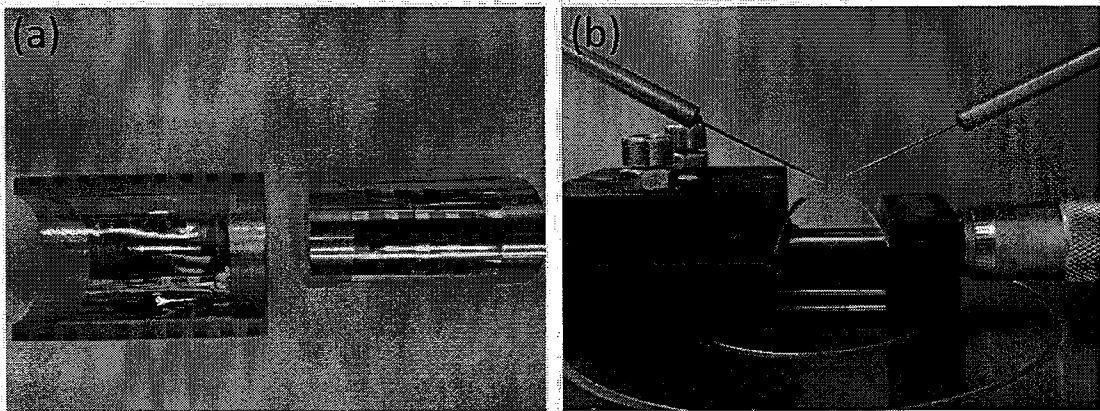


图 2.13 柔性器件弯曲测试的两种方法

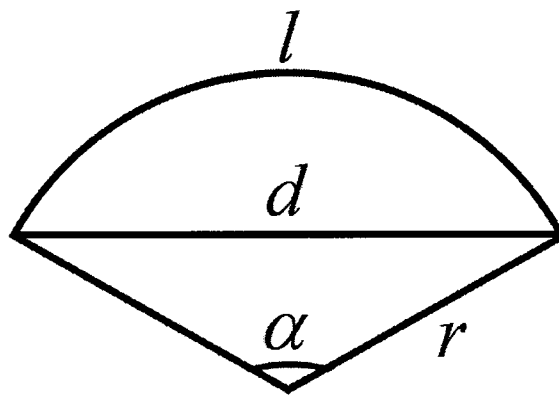


图 2.14 器件弯曲时曲率半径计算示意图

另外,在本论文中采用弯曲的曲率半径 r 来表征柔性器件的弯曲程度。在考虑弯曲半径 r 时,我们认为弯曲情况下的整个器件是在半径为 r 的圆周上,即将柔性器件看做一段圆弧。曲率半径 r 的计算可参照图 2.14 的示意图,假设器件在

弯曲方向上的长度，也就是这里的弧长为 l ，圆弧所对应的弦长为 d ，圆心角为 α ，则它们之间满足关系式

$$l = r\alpha \quad (2.4)$$

$$d = 2r \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (2.5)$$

在上述两关系式中，弧长 l 是已知的，弦长 d 可根据夹具右侧的螺旋测微器的示数读取，半径 r 和圆心角 α 可通过求解关系式(2.4)和(2.5)的一元二次方程获得。

第 3 章 表面等离子激元增强的 Ga₂O₃ 紫外探测器的研究

3.1 引言

如前所述, Ga₂O₃ 材料具有诸多优点, 这使得它在紫外探测领域具有深远的研究价值。因此, 近些年来, 科研工作者们对基于 Ga₂O₃ 的紫外探测器开展了广泛的研究。如第一章所述, 作为光吸收层的 Ga₂O₃ 材料的形态是多种多样的, 包括块材、薄膜和纳米结构。表 3.1 总结了近几年来各种形态的 Ga₂O₃ 紫外探测器的光响应性能参数。通过比较不难发现, 基于 Ga₂O₃ 块材的探测器通常具有较高

表 3.1 不同形态的氧化镓基紫外探测器光响应性能的比较

材料	方法	器件结构	暗电流 [pA]	光电流 [μA]	光响应度 [A/W]	参考 文献
β-Ga ₂ O ₃ 块材	—	异质结	1.1×10 ⁶	375	39.3@20V	[16]
β-Ga ₂ O ₃ 块材	区熔法	肖特基结	10 ³	—	10 ³ @-3V	[17]
α-Ga ₂ O ₃ 薄膜	溅射	MSM	7.7×10 ²	41.4	12.13@20V	[10]
β-Ga ₂ O ₃ 薄膜	MBE	MSM	<10 ⁴	~4.9	3.3@16V	[42]
β-Ga ₂ O ₃ 薄膜	PLD	MSM	12	1.8	0.903@5V	[25]
β-Ga ₂ O ₃ 纳米线	CVD	MSM	0.2	6×10 ⁻³	—	[43]
β-Ga ₂ O ₃ 纳米带	氧化 (GaN)	MSM	<0.1	>0.021	851@20V	[44]
β-Ga ₂ O ₃ 纳米壳	CVD	肖特基结	270	3	19.31@1V	[45]

的光电流和光谱响应度, 但也常伴随着较高的暗电流^[16,17]。另外, 目前 Ga₂O₃ 块材的生长方法主要有悬浮区熔法^[17]、提拉法 (Czochralski)^[46]和导模法 (edge-defined film-fed growth)^[47], 这几种方法都需要高温加热原材料使其成熔融状态, 工艺复杂, 生产成本较高, 不利于产业化发展。对薄膜型材料, 由于在研究之初

受薄膜生长工艺的限制,薄膜内缺陷多、结晶质量较差,基于 Ga_2O_3 薄膜的紫外探测器通常具有较低的光响应度和严重的持续光电导^[48]。最近几年,随着薄膜生长工艺的逐渐完善,高质量的 Ga_2O_3 单晶薄膜的出现大幅提升了紫外探测器的光响应性能^[25,42]。然而,高质量单晶薄膜的制备通常需要高真空、高温的合成方法,如 MBE、PLD 和 CVD 等,这些制备方法不仅工艺复杂、成本较高,还不能够大面积生长,这在极大程度上限制了高质量 Ga_2O_3 薄膜的商业化发展。非晶 Ga_2O_3 薄膜对制备工艺要求不高,无需高温、高真空条件,亦可大面积制备,因此在光电子器件应用中开始备受关注。这两年来,关于非晶 Ga_2O_3 薄膜日盲紫外探测器的研究中也并不乏高响应度和快响应速度的工作^[10,18,49]。但非晶薄膜中 Ga 与 O 的组分比严重依赖于薄膜生长中的氧气流量和生长温度^[10,24],严重偏离化学计量比的薄膜会导致带隙的变化和光响应峰的移动,所以生长过程中需严格控制气氛、温度等工艺参数。纳米结构^[43-45,50](如纳米线、纳米带、纳米棒、纳米壳等)的 Ga_2O_3 具有较高的比表面积,通常表现出较高的光电导增益,导致紫外探测器呈现出高响应度和高外量子效率,是目前 Ga_2O_3 基探测器研究的热点。但纳米结构材料的制备工艺重复性较差,难以获得大面积均匀样品,器件的稳定性较差,这些缺点阻碍了纳米结构的 Ga_2O_3 材料的商业化应用。如果以产业化发展为导向,可大面积生产且具有高稳定性、高重复率的薄膜结构材料才是目前研究中的突破点。但常规的薄膜样品存在制备工艺复杂、成本昂贵和光谱响应度低的问题,因此,目前急需开发一种低成本、简单、实用的方法,用于制备具有较高日盲紫外响应的 Ga_2O_3 材料。

局域表面等离子共振是在入射电磁场的驱使下,金属表面的自由电子发生集体振动的现象^[51-53]。其中,等离子共振指的是以载流子浓度的振荡为基本特征的元激发,是由电子间的长程库伦作用引起的;表面等离子共振是金属表面的自由电子与入射的电磁场相互作用产生的沿着金属表面的电子疏密波。当入射电磁场与表面等离子共振的振动频率相同时会发生共振,金属纳米粒子周围的电场将得到大幅增强,金属纳米粒子的存在也会使得入射光的散射截面增加,这将会在极大程度上提升光与物质的相互作用^[54]。近些年来,局域表面等离子共振效应已经引起了光电子领域的广泛关注,并被大量应用于探测器^[55,56]、太阳能电池^[54,57]、光催化^[58,59]和拉曼探测^[60]的研究中,用于提升探测信号的强度。迄今为止,被报道和研究过的能够激发表面等离子共振的金属材料有金(Au)、铜(Cu)、银(Ag)、

铂 (Pt) 和铝 (Al) 等, 他们的金属纳米阵列激发的表面等离子激元共振波长涵盖了从红外至 UV-B 波段^[56-62]。

在现有的 Ga₂O₃ 紫外探测器的研究中, 采用金属纳米粒子等离子激元共振效应来增强器件光响应性能的研究并不多, 偶有几个采用金纳米颗粒增强 Ga₂O₃ 探测性能的工作^[63-65], 但金纳米粒子的等离子激元共振能量的峰值常位于可见光区域, 与宽带隙的 Ga₂O₃ 材料在深紫外区间的能量耦合效果较差。对于日盲紫外波段的共振增强, 研究中采用的多是金属 Al 纳米颗粒阵列^[62, 66]。另外, 研究发现, 金属 Ga 纳米颗粒阵列也可以实现对于日盲紫外波段的共振增强^[39, 67, 68]。通过调控金属 Ga 粒子的尺度和分布, 可使得共振波长在可见光和紫外区间变化。针对以上背景, 我们开展了表面等离子激元增强型的 Ga₂O₃ 紫外探测器的研究工作。

本章将介绍我们基于表面等离子激元增强的 Ga₂O₃ 日盲紫外探测方面所做的一系列工作, 包括薄膜的生长、器件的制备和器件性能优化。主要包括基于 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合材料的日盲紫外探测器和表面点接触型金属 Al 纳米粒子增强的 Ga₂O₃ 探测器的研究。

3.2 基于金属 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜的增强型日盲紫外探测器

3.2.1 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜的制备

本章中的 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜是通过对 Ga₂O₃/Ga/Ga₂O₃ 的叠层薄膜进行高温退火处理得到的。其中 Ga₂O₃ 薄膜采用磁控溅射方法生长, 溅射靶材选用的是纯度为 99.99% 的氧化镓陶瓷靶, 金属 Ga 层是采用热蒸发的方法获得的。衬底采用的是 15mm×15mm×0.5mm 的远紫外高纯石英玻璃。纳米复合薄膜的具体制备流程如下:

(1) 衬底预处理: 依次采用丙酮、酒精、超纯水对远紫外高纯石英玻璃衬底超声清洗 5 分钟, 去除衬底表面的有机污染物, 然后在超纯氮气下吹干后放入装有 Ga₂O₃ 陶瓷靶的磁控溅射腔内待用。

(2) Ga₂O₃/Ga/Ga₂O₃ 叠层薄膜的生长: 启动真空泵对磁控溅射系统抽真空, 待腔内真空抽到 4×10^{-4} Pa 以下后开始溅射 Ga₂O₃ 薄膜: 向真空腔内通入 10sccm (标况下立方厘米每分钟) 的高纯氩气 (Ar) 作为溅射气体, 等候 3min 以稳定气体流量, 然后关小分子泵与磁控溅射腔之间的闸板阀, 使得腔内气压增强, 当

离子规示数大于 2.5Pa 时快速增加极板电压至 300V，放电成功后迅速向相反方向旋转闸板阀使得腔内压强维持在 0.4Pa，并调整磁控溅射功率至 60W。先预溅射 5min 左右，轰击掉靶材表面的杂质和灰尘，然后再开启闸板阀正常溅射。溅射 10min 后，降低板压至 0V，并停止通入氩气，停止溅射过程。将磁控溅射腔内的样品转移到放有金属镓源的热蒸发系统中，并启动真空系统对热蒸发腔抽真空。待系统内压强小于 3×10^{-4} Pa 后，开始缓慢增加电流和电压值，对坩埚进行加热。待电流升至 10A 左右时，电压约为 2.8V，即可打开挡板蒸发金属 Ga 膜，即可获得 Ga/Ga₂O₃ 双层结构薄膜。之后，再将获得的双层膜放入磁控溅射系统，按照与底层 Ga₂O₃ 薄膜生长完全相同的方法和条件再次溅射顶层 Ga₂O₃ 膜。溅射完毕，就获得了所需的交替生长的 Ga₂O₃/Ga/Ga₂O₃ 三层结构薄膜。由于中间金属 Ga 层的存在，叠层薄膜呈现银白色。

(3) Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜的获得：将第 (2) 步获得的 Ga₂O₃/Ga/Ga₂O₃ 三层薄膜样品放入坩埚中，为防止表面污染，可在样品上盖上远紫外石英玻璃片。然后将坩埚协同样品放入到高温管式退火炉（合肥科晶，GSL-1400X）中。为维持退火气氛的纯净，在升温前先进行三次抽真空-通气-抽真空-通气的洗气过程，洗气采用的气体为高纯氩气。洗气结束后维持稳定的 Ar 流量（200sccm），然后按照 10°C/min 的速率开始升温，升温至 1250°C 后保持 30min 进行高温处理。高温处理结束，系统按按照设定程序降温。当温度降到 80°C 时便可取出样品，会发现原来呈现银白色的样品变得透明。

经过上述步骤，中间层的金属 Ga 原子会迁移进入 Ga₂O₃ 薄膜中，并形成离散的 Ga 纳米球镶嵌在 Ga₂O₃ 薄膜中，我们最终获得了 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜。

为了研究预沉积的金属 Ga 层厚度对纳米复合薄膜性能和最终探测器光响应性能的影响，我们在步骤 (2) 中热蒸发了不同厚度的金属 Ga 层的样品，分别为 10nm、20nm、30nm 和 40nm，在后文中分别被简称为 S1、S2、S3 和 S4。另外，为了与没有金属 Ga 纳米球的样品对比，我们制备了相同条件处理的纯 Ga₂O₃ 样品，作为对比样品并命名为 S0。

3.2.2 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜结构的验证

为了分析预掩埋金属 Ga 层对最终薄膜样品的微观结构的影响，我们对纯的 Ga₂O₃ 样品 S0 和预先掩埋了 20nm 金属 Ga 层的样品 S2 进行了 TEM 的表征。为

了便于测试制样,我们采用手术刀片刮磨样品表面,这样会刮出少量的样品粉屑。然后用 TEM 测试所用的铜网蘸取少量样品粉屑,并放入 TEM 测试系统进行显微镜观察。对于 S0 样品,在透射电子显微镜下(图 3.1 所示)观察可见大量非晶区域和部分结晶区域。对结晶区域的进一步分析验证 S0 样品的所有晶面都属于单斜结构的 β -Ga₂O₃。预沉积了 Ga 层的 S2 样品在 TEM 观察下的结果如图 3.2 所示,虽然 S2 样品也有部分非晶区域,但其结晶特性明显优于 S0。另外, S2 样品的结晶部分由两套衬度不同的格子组成,对这两套格子分别进行高分辨的表征结果显示:图 3.2(b)中的衬度较深的呈现椭球形的晶面区域在高分辨 TEM 下如图 3.2(c)所示,由图可见一组晶面间距为 0.2615nm 的晶面和另外一组晶面的间距为 0.2566nm 的晶面,这两组晶面间的夹角为 76°,经过对这些晶面特征的深入分析,证明这是来自于金属 Ga 的 (110) 和 (021) 晶面;围绕在金属 Ga 纳米粒子周围的衬度较浅的区域(图 3.2(d))也有两组晶面组成,这两组晶面间的夹角约为 69°,且其晶面的面间距分别为 0.2543nm 和 0.2835nm,这就证明了这两组晶面分别代表了 β -Ga₂O₃ 的 (111) 面和 $(\bar{2}02)$ 面。此外,TEM 结果显示金属 Ga 纳米球均匀分布在 Ga₂O₃ 基质中,在 S2 样品中 Ga 纳米球的直径约 10nm~20nm,纳米球之间的间距在 5nm~20nm 之间变化。

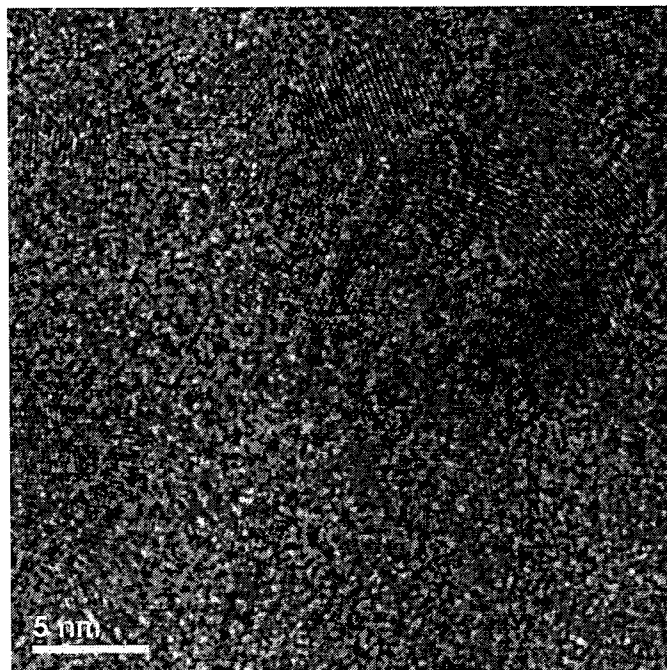


图 3.1 S0 样品的 TEM 测试结果

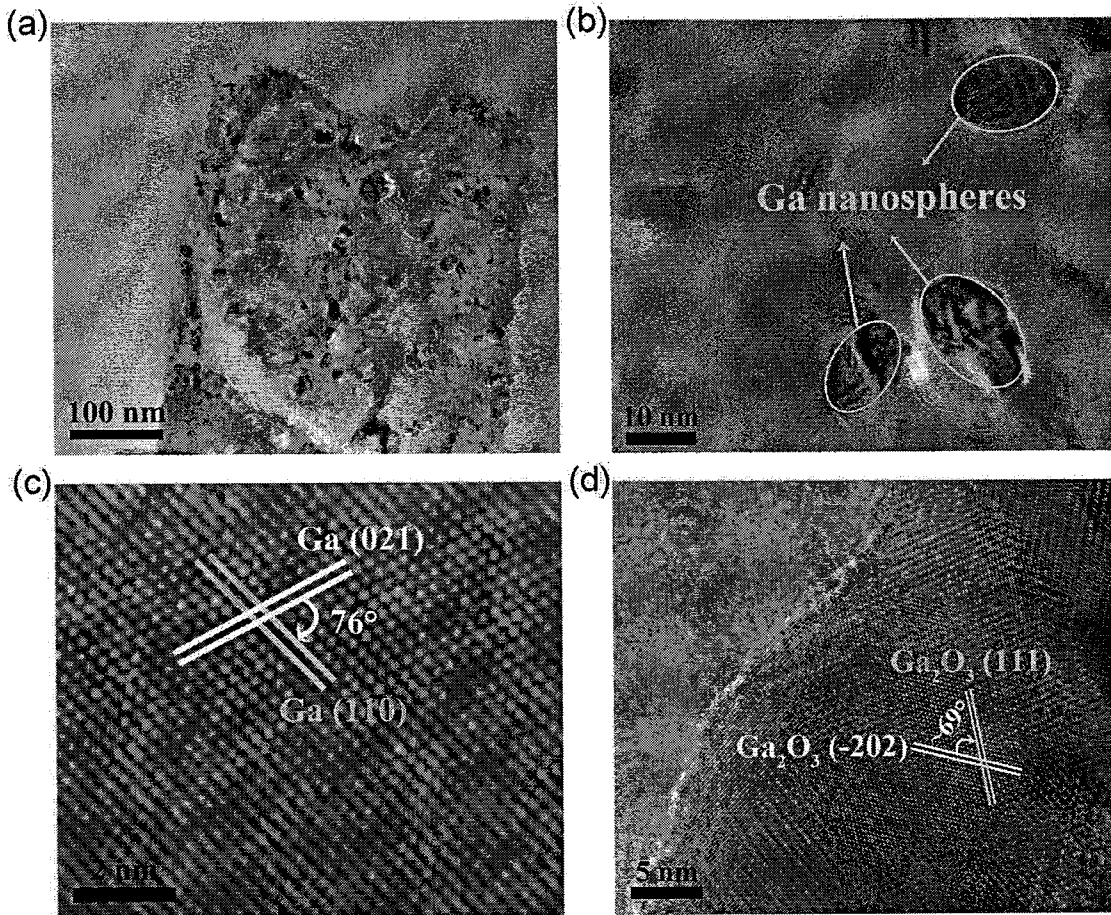


图 3.2 S2 样品的 TEM 测试结果：(a) 低分辨率下的图像；(b) 高分辨率下两套衬度不同的格子；(c) 图(b)中衬度较深区域的局部放大图；(d) 局部放大的(b)中衬度较浅区域。

TEM 的结果证明：虽然叠层样品在高温处理后变成了高透过率的透明样品，无肉眼可见的金属 Ga 层，但内部结构研究发现后退火后的样品中仍然有金属 Ga 纳米球的残留，Ga 纳米球是离散分布在 Ga_2O_3 薄膜基质中的，两者结合在一起构成了 Ga/ Ga_2O_3 纳米复合薄膜。

3.2.3 Ga/ Ga_2O_3 纳米复合薄膜的形貌、结构和光学性能

我们采用原子力显微镜对所有样品的表面形貌进行了研究，结果如图 3.3 所示。S0 样品的表面是很平整的，均方根粗糙度只有 2.5nm。对于预先沉积了金属 Ga 层的样品(图 3.3(b-e))，他们的表面出现了很多密集分布且相对均匀的晶粒。随着金属 Ga 层厚度的增加，晶粒逐渐增大并结合在一起。S1-S4 样品的均方根粗糙度分别为 11.5nm，22.3nm，27.3nm 和 35.3nm。样品表面晶粒的平均直径分别为 150nm (S1)，185nm (S2)，245nm (S3)和 400nm (S4)。作为示例，图 3.3(f)展

示了 S2 样品三维角度的形貌特征，可看出样品表面的晶粒是明显向外突出的，这些表面凸起物实际就是图 3.2(a)中观察到的纳米棒状结构，它是由金属 Ga 纳米球和 Ga₂O₃ 基质组成的纳米复合材料。Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜的形成机理是：中间层的 Ga 原子在高温处理过程中向上迁移进入 Ga₂O₃ 中，部分氧化、部分残留在基质中形成离散的 Ga 纳米球。由于没有金属 Ga 层的 S0 样品中不涉及金属原子的迁移及部分氧化过程，因此 S0 的表面相对平整，没有纳米复合棒状结构出现。另外，我们可以合理推测，随着金属 Ga 层厚度的增加，纳米复合薄膜中残留的 Ga 纳米球的尺度也在增大。

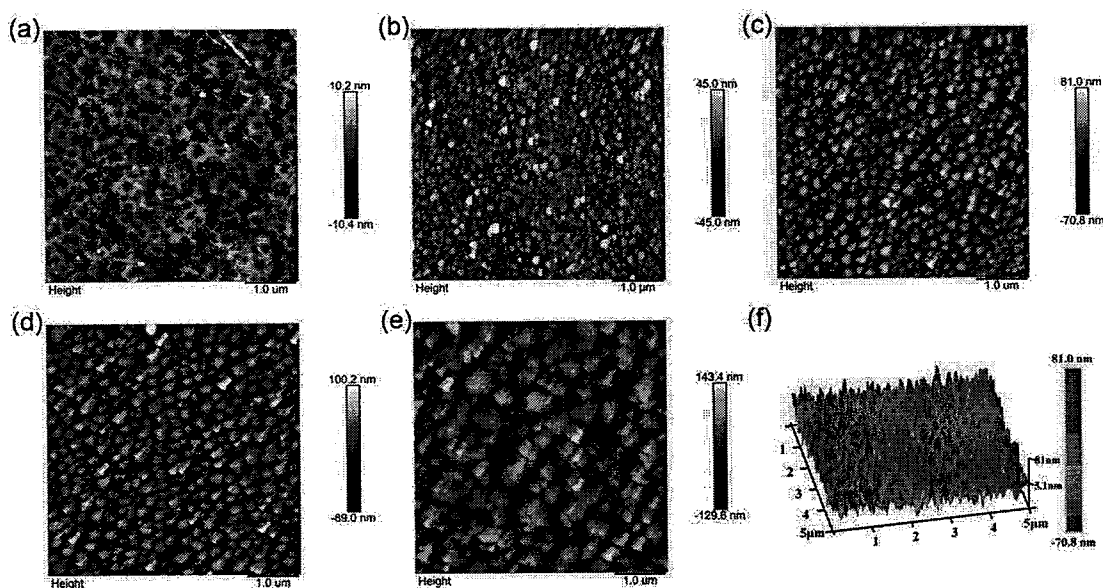


图 3.3 高温处理后样品的 AFM 形貌图：(a) 无 Ga 层的 S0；(b) 10nm Ga 层的 S1；(c) 20nm Ga 层的 S2；(d) 30nm Ga 层的 S3；(e) 40nm Ga 层的 S4；(f) S2 的三维形貌特征。

为了研究高温处理后的纯 Ga₂O₃ 薄膜和 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜的晶体结构，我们对所有样品进行了 XRD 略入射慢扫描测试，结果如图 3.4 所示。在 XRD 衍射图案中，纯 Ga₂O₃ 样品 S0 有四个主导的衍射峰，分别位于 18.9°、30.2°、31.8° 和 64.7°，这四个衍射峰分别对应于 β -Ga₂O₃ 的 $(\bar{2}01)$ 、(400)、 $(\bar{2}02)$ 、和 $(\bar{7}12)$ 晶面，这表示高温退火处理使得纯 Ga₂O₃ 薄膜形成多晶结构。而退火了的三层结构的样品，也就是 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜样品，金属镓掺入样品的 XRD 衍射图案出现了明显的变化，主要有以下两点：首先，晶面 $(\bar{2}01)$ 和 $(\bar{2}02)$ 的强度明显减弱；另外，XRD 衍射图案中出现了一些新的衍射峰，这些衍射峰也都属于 β -Ga₂O₃。位于 $2\theta=35.3^\circ$ 、来自于 β -Ga₂O₃ 的 (111) 晶面的衍射峰的强度随着金属 Ga 层厚度

的增加而增强。目前对于 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜结构的演变的内在机理及其对薄膜的紫外光响应的影响还不明确，还需要进一步的研究。

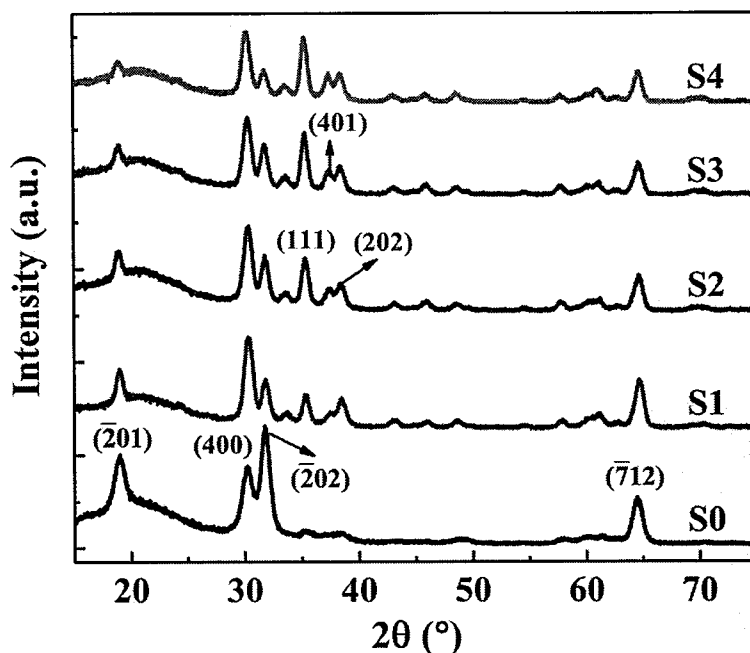


图 3.4 高温处理后所有样品的 XRD 测试结果

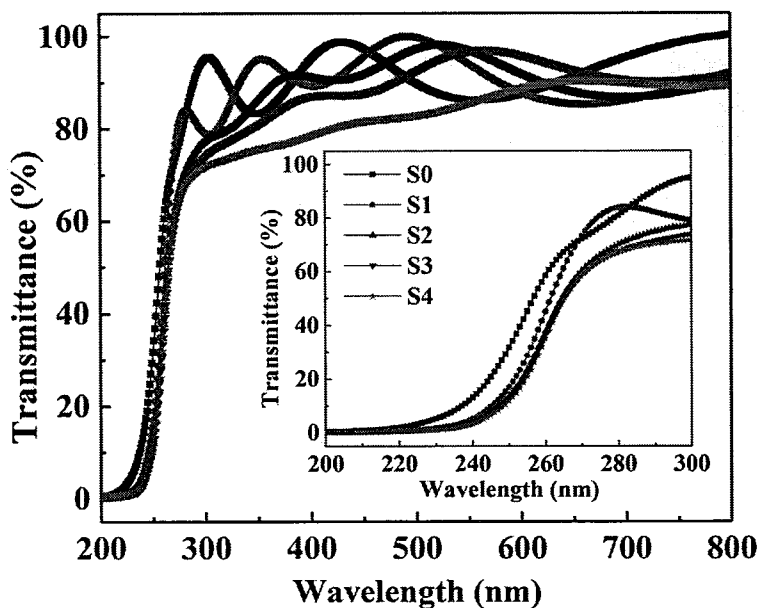


图 3.5 所有样品的光学透射光谱

图 3.5 给出了所有样品在紫外和可见光波段透过率的情况。由图可以看出，虽然随着金属 Ga 层厚度的增加，退火后的样品在 300nm~600nm 区间的透过率略有降低，其中 S4 样品表现的最为明显。但所有样品在可见光波段仍都具有高于 75% 的透过率，这表明离散的金 Ga 纳米球并没有对样品的透明度产生明显

影响。图中的插图更清楚地展示了吸收边处样品透过率的变化情况，可以发现随着预沉积的金属 Ga 层厚度的增加，退火后样品的吸收边呈现红移的趋势。关于改变预沉积金属 Ga 层的厚度导致的透射谱上的变化（吸收边的红移和透过率的略微降低），我们推测是主要是由于金属 Ga 纳米球的残留导致的。随着金属 Ga 层的增加，在退火后所得的纳米复合薄膜内，金属 Ga 纳米球的尺度和密度也呈现增大的趋势，这将会使得整个纳米复合薄膜的透射谱逐渐偏离纯 Ga₂O₃ 的谱图，过多的 Ga 纳米球残留会引起较高的光吸收率，使得样品整体的透过率降低，吸收截止边红移。

3.2.4 基于金属 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜的紫外探测器的研制

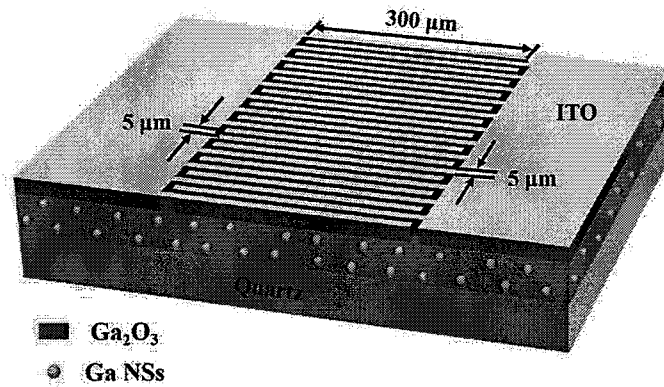


图 3.6 基于纳米复合薄膜的 MSM 结构的紫外光电探测器的结构示意图

本章中紫外探测器的制作采用的是传统的紫外光刻和剥离工艺。用丙酮和超纯水超声清洗经高温退火后所得的 Ga₂O₃ 和 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜，去除样品表面的灰尘和有机物。清洗好的样品在高纯氮气下吹干后，放到匀胶机样品台上涂胶。所用的光刻胶是 S1813 正性光刻胶，甩胶参数为低速 600r/min、6s，高速为 4000r/min、60s，匀胶结束后将样品放在热板上在 115℃ 下烘烤 65 秒钟，最后所得的光刻胶的厚度约为 1μm。采用紫外光刻机 MA6 光刻出所需的叉指电极结构，电极宽 5μm、电极间距为 5μm、叉指长 300μm，每个单元器件上总共有 75 对叉指电极。电极材料采用的是磁控溅射生长的约 100nm 的铟锡氧化物(ITO)。溅射生长好 ITO 薄膜后，将样品放入丙酮溶液中超声处理去除掉多余的光刻胶及 ITO 电极，融脱过后即制备出了叉指结构的紫外探测器原型器件。以 Ga/Ga₂O₃

纳米复合薄膜为光吸收层的紫外探测器的结构示意图如图 3.6 所示。为方便测试，采用银胶和细铜丝将元器件上的电极引出到印制电路板（PCB）的接线柱上。

3.2.5 预沉积 Ga 层厚度对光电探测器性能的影响

为了对比纯 Ga_2O_3 样品和 $\text{Ga}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜对紫外光响应性能的差异，并进一步分析预沉积 Ga 层厚度对最终器件性能的影响，我们将 S0-S4 的所有样品都制作成了 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 的 MSM 结构的原型器件，并对所有器件的光电性能进行了测试，光电性能曲线如图 3.7 所示，具体的光电性能参数值可参照表 3.2 的汇总。无金属 Ga 层的样品 S0 表现出最低的暗电流，在 10V 电压下仅为 2.76pA。随着预沉积 Ga 层厚度的增加，基于纳米复合材料的探测器的暗电流呈现先增加后减小的变化趋势。当预沉积金属 Ga 层的厚度为 20nm 时，器件的暗电流最大，在 10V 电压下达到 8.52pA。虽然相较于纯 Ga_2O_3 薄膜器件的暗电流， $\text{Ga}/\text{Ga}_2\text{O}_3$

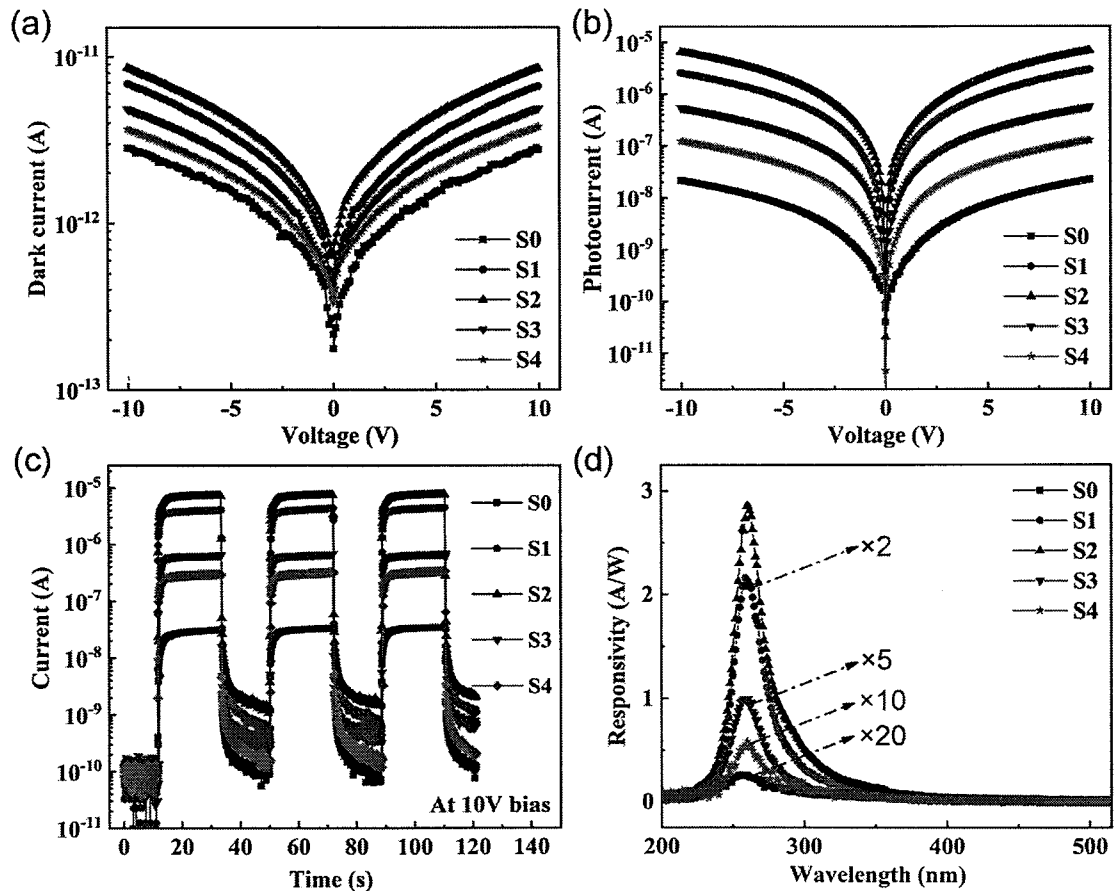


图 3.7 (a) 暗环境下的 I-V 关系曲线；(b) 254nm 紫外光照下器件的 I-V 关系曲线；(c) 周期性开关 254nm 紫外光时器件的电流随时间变化关系，(d) 在 15V 偏压下器件的光响应谱。

表 3.2 Ga₂O₃ 及 Ga/Ga₂O₃ 薄膜紫外探测器光电性能总结

样品	暗电流 [A]	光电流 [A]	光暗比	光响应度 [A/W]
S0	2.76×10^{-12}	2.23×10^{-8}	8.08×10^3	0.013
S1	6.65×10^{-12}	2.93×10^{-6}	4.47×10^5	1.080
S2	8.52×10^{-12}	6.86×10^{-6}	8.05×10^5	2.854
S3	4.88×10^{-12}	5.62×10^{-7}	1.15×10^5	0.199
S4	3.79×10^{-12}	1.27×10^{-7}	3.35×10^4	0.059

纳米复合薄膜光电探测器的暗电流均有不同程度的增加,但增加幅度都不大。我们推测这种小幅度的暗电流增加是纳米复合薄膜中的导电缺陷引起的,而这些导电缺陷很可能是在高温处理叠层薄膜过程中引入的。虽然纳米复合材料的暗电流略有增加,但与已报道的 Ga₂O₃ 探测器的暗电流相比较,我们所有的器件的暗电流仍然属于较低的^[25,42,45]。在对器件进行光电流的测试时,我们采用手持式紫外灯 254nm 波段的紫外光作为光源垂直照射样品表面。由图 3.7(b)可以看出, Ga 纳米球的存在和预沉积 Ga 层厚度的变化对光电流的影响与暗电流的变化趋势是一致的,也就是说相对于 S0 样品,当金属 Ga 层厚度为 20nm 时,器件具有最大的光电流增益。仔细分析发现,当预沉积 Ga 层厚度为 10nm 时,与 S0 样品比较, S1 相应器件的光电流增加了近一个量级。进一步增加预沉积 Ga 层的厚度至 20nm 时, S2 相应器件的光电流增益因子达到最大,为 300 倍。与纯 Ga₂O₃ 的 S0 样品对比, S2 器件的暗电流增加仅为 3 倍,但光电流却增加了 300 倍,所以 S2 器件的光暗比相较于 S0 器件增加了两个量级,达到了 8.05×10^5 。由图 3.7(c)中的时间依赖光响应性能测试的结果可以看出,所有器件都具有稳定的、可重复的紫外光响应特性。此外, Ga 纳米球的掺入和预沉积 Ga 层厚度对器件的响应速度(包括上升沿时间和下降沿时间)都没有肉眼可见的明显改变。为了测试样品对不同波长的入射光的响应情况,我们采用卓立汉光的光栅光谱仪 Omni-λ180i 作为入射光源,在所加偏压 15V 情况下测试了所有器件在 200nm~600nm 范围内光照下器件的光电流变化情况,并通过计算获得了器件的光响应谱,其结果可参照图 3.7(d)。所有器件的光谱响应峰值都落在了~260nm 处,这与氧化镓材料的光学带隙相吻合,也与之前的报道结果相一致^[13,69]。采用纯 Ga₂O₃ 薄膜样品 S0 制备的紫外探测器在 15V 偏压下的峰值响应度仅有 0.013A/W,如此低的光响应难

以满足实际应用的需求。而在 Ga_2O_3 基质中镶嵌了金属 Ga 纳米球的纳米复合薄膜样品的光响应度得到明显提升，尤其是对于 S2 样品的器件，其光响应度达 2.85A/W ，这个数值对于 Ga_2O_3 薄膜型的器件来说已经是比较高的，完全能够用于探测微弱的深紫外光信号。总得来说，相对于单纯的 Ga_2O_3 紫外探测器，所有 Ga/ Ga_2O_3 纳米复合薄膜的光电性能和光响应度都表现出了明显的提升。另外，我们可以通过改变预沉积中间 Ga 层的厚度，来调控器件的光响应性能，这种光响应性能的调控方法简单易行且可重复率高。

3.2.6 Ga/ Ga_2O_3 纳米复合薄膜的光响应增强机理的探究

结合 TEM 中观测到的金属 Ga 纳米球存在的证据，关于基于 Ga/ Ga_2O_3 纳米复合薄膜的探测器的光电性能和光响应度提升的机制，我们推测是来源于 Ga/ Ga_2O_3 界面处的表面等离子共振增强效应。在金属-半导体系统中，表面等离子共振效应的引入可以通过三种主要的形式来增加器件的光电转换效率^[40, 70-72]：

(1) 金属纳米结构增加入射光的散射截面，使得入射光更多的被半导体吸收层利用；(2) 等离子共振诱导的共振能量的转移；(3) 等离子共振诱导的直接热电子的转移。第一种增益机制是通过金属纳米颗粒增加入射光的散射截面，使得更多的入射光被散射进入半导体内部，进而被半导体吸收，增加了光生电子-空穴对的产生。但这种增益机制只能使得能量大于半导体带隙的光子的吸收效率增加，反映在光响应谱上表现为只有在比吸收边更短波长的位置处才有光响应度的增加。然而我们的 Ga/ Ga_2O_3 基的器件的光响应增益是发生在一个较宽的光谱范围，不仅限于高能端。另外，在目前报道的光散射的增益机制中，等离子共振引起的器件性能的增益通常在一个量级之内，或者比一个量级稍大^[66, 73, 74]。而我们的纳米复合薄膜的光响应增益可调控到两个量级以上，最大可达 300 倍。所以，我们认为入射光散射截面的增加并不是纳米复合材料光响应增益的主要来源。对于等离子共振诱导的共振能量的转移和直接热电子的转移机制，等离子共振金属纳米结构和半导体侧都会吸收入射光，反映在光响应谱上表现为半导体带隙对应波长两侧宽范围的光响应增益，包括能量大于半导体带隙的光子和能量小于半导体带隙的光子^[40]。另外，金属纳米结构侧的等离子共振通过共振能量或直接热电子的形式转移到半导体一侧，可使得半导体侧除吸收入射光外产生额外的导带电子，这部分导带电子被电极收集后作为光电流的一部分，促使探测器产生较高的紫外光响应，

且这部分额外载流子的数量是不受限于入射光的吸收效率的,因此能够引起更高的光响应增益。其中,第二种增益机制,等离子激元诱导的共振能量的转移,是等离子激元共振能量和半导体带间跃迁相互作用的一种情况,只有在金属纳米结构激发的表面等离子激元的共振能量与半导体的带隙间存在能量重叠时才是有可能发生的^[40, 70, 71]。

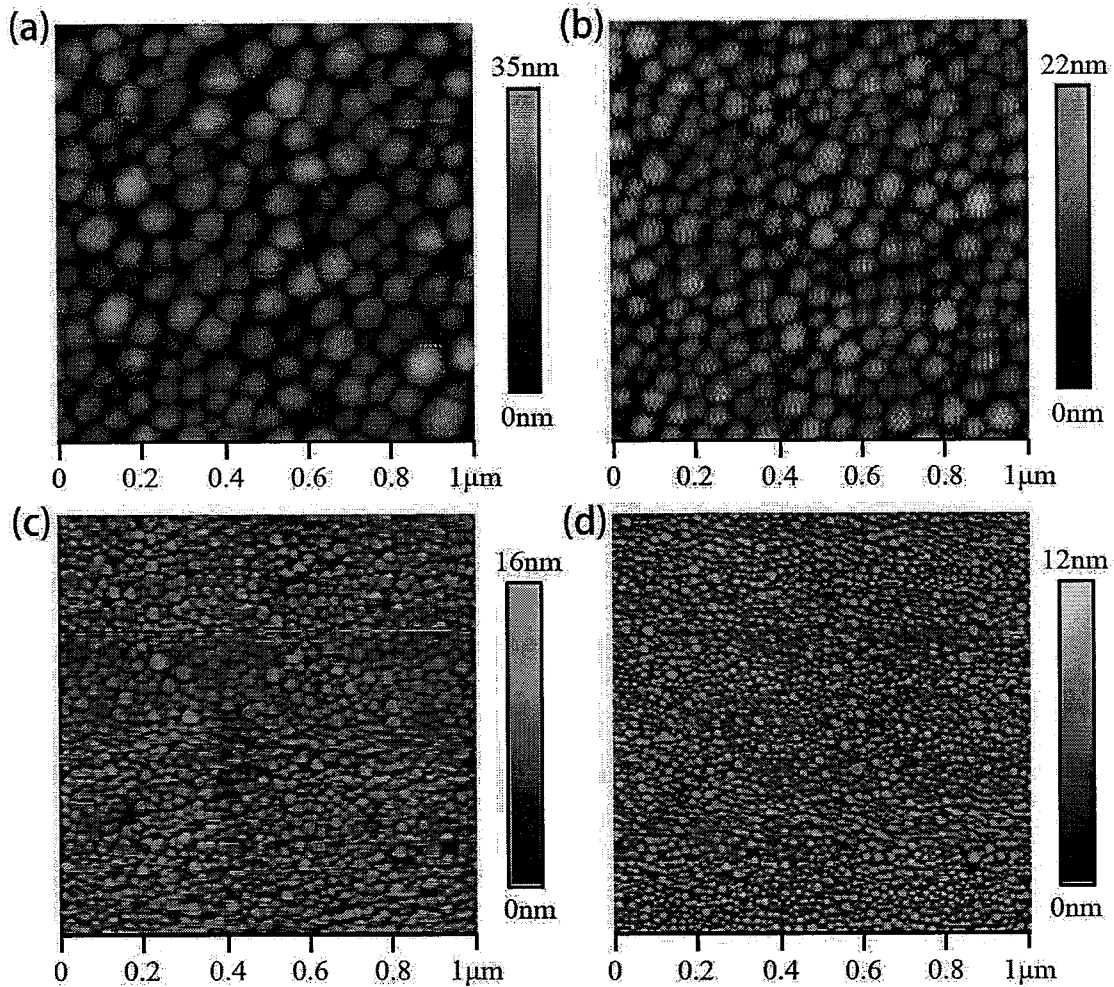


图 3.8 不同厚度的 Ga 膜的表面形貌: (a) 10nm 厚; (b) 5nm 厚; (c) 3nm 厚; (d) 2nm 厚。

为了探究我们的器件中是否存在等离子激元诱导的共振能量转移的机制,我们测量了金属 Ga 纳米球阵列的消光谱,以研究 Ga 纳米球阵列激发的等离子激元是否与 Ga₂O₃ 能带存在能量重叠。采用与叠层薄膜中金属 Ga 层相同的沉积条件,我们在远紫外超纯石英衬底上采用热蒸发的方法制备了厚度分别为 10nm、5nm、3nm 和 2nm 的金属 Ga 膜,并用 AFM 表征了不同厚度的 Ga 膜的表面形貌,如图 3.8 所示。由图可知,所有厚度的金属 Ga 膜都是由球状的 Ga 颗粒组成的非致密的薄膜。对任意一个样品来说,金属 Ga 纳米球的尺度和分布是相对均匀的。

当 Ga 层厚度为 10nm 时, 金属 Ga 纳米球的平均直径约为 90nm, 表面起伏在 35nm 内。逐渐减薄金属 Ga 层的厚度, Ga 纳米球的直径也随之减小, 表面起伏变低, 表面粗糙度减小。对于 5nm、3nm 和 2nm 厚的非致密金属 Ga 膜而言, 组成它们的金属 Ga 纳米球的平均直径分别为 66nm、25nm 和 15nm。另外, 需要说明的是, 我们采用热蒸发方法制备的金属 Ga 膜与已报道的采用 MBE 方法生长的金属 Ga 纳米颗粒的形貌相似^[67]。在这篇文章中, 作者采用 MBE 方法制备了不同直径的金属 Ga 纳米颗粒, 然后采用消光谱研究了不同尺度的金属 Ga 颗粒阵列的表面等离激元的能量情况, 这与我们的研究方法相似。

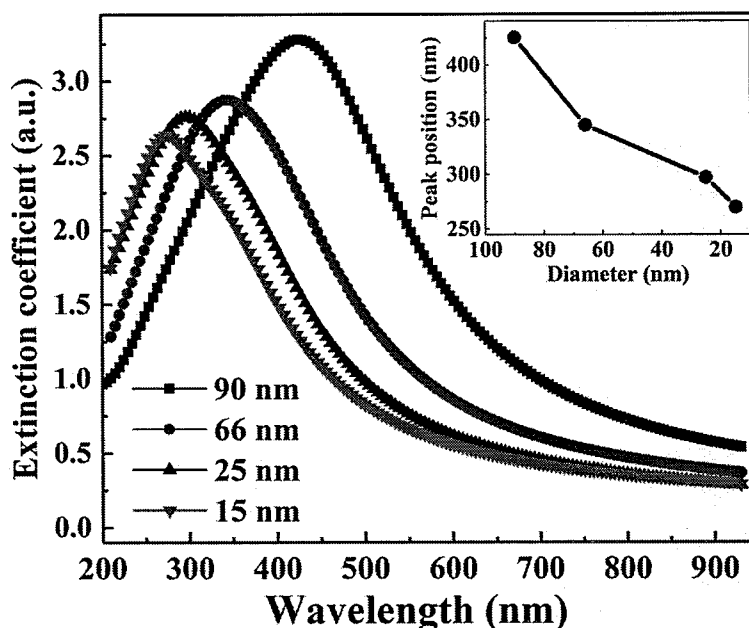


图 3.9 不同直径的 Ga 纳米球阵列的消光谱, 插图为消光峰随 Ga 纳米球直径的变化关系。

我们采用椭偏仪表征了不同直径的 Ga 纳米球阵列样品, 获得了如图 3.9 所示的消光谱图, 图例中的数值指的是 Ga 纳米球的平均直径。随着金属 Ga 纳米球直径的减小, 消光峰值的位置逐渐向短波长方向移动。消光峰的蓝移表明小尺寸的金属 Ga 纳米球阵列激发的表面等离激元的能量更高。插图更直观表示了消光峰的位置随 Ga 纳米球平均直径的演化关系, 90nm 的 Ga 纳米球阵列的消光峰值位于 425nm, 等离激元能量对应可见光区域。当减小 Ga 纳米球直径至 15nm 时, 消光峰值位于 270nm 处, 进入日盲光谱区域, 消光峰值随金属 Ga 纳米球直径的变化趋势接近于线性关系。我们所得的金属 Ga 的消光谱结果和数值对应关系与已有的报道结果相吻合^[67]。随着纳米结构尺寸的减小, 等离激元共振能量蓝移的现象也是被广泛报道的一种普遍结果^[66, 67, 75, 76]。值得一提的是当金属 Ga 纳

米球的尺寸是 15nm 时, 270nm 的等离子激元共振波长与 Ga₂O₃ 的带隙存在着能量重叠, 而且在 TEM 的观测结果中, 在 S2 样品中金属 Ga 纳米球的直径也在 10nm~20nm 之间。消光峰在日盲波段时对应的金属 Ga 纳米粒子尺寸与 TEM 所观测到的数据相吻合, 这就证明在我们的样品中 Ga 纳米球诱导的表面等离子激元的能量与 Ga₂O₃ 的带边吸收能量存在着交叠, 这为等离子激元共振能量转移机制的发生提供了前提。

在第三种增益机制——直接热电子转移中, 热电子是在等离子激元共振能量以非辐射的形式衰变时而激发出来的^[54], 等离子激元金属侧的热电子通常具有较高的能量, 位于费米能级之上, 能够克服金属-半导体界面处的势垒高度, 跃迁进入半导体的导带。直接热电子转移的几率依赖于半导体能带和等离子激元金属侧费米能级的配置关系^[71]。如果电子能级匹配, 电子和空穴就可以在半导体带隙以下的入射光激发下由金属侧转移进入半导体内。由于涉及到热电子从金属到半导体侧的直接转移, 因此要求金属结构与半导体材料具有物理直接接触^[70, 71]。对于我们的样品, TEM 结果显示在 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合材料中金属 Ga 纳米球与 Ga₂O₃ 基质具有紧密的物理直接接触。因此, 在 Ga/Ga₂O₃ 界面处很有可能伴随着直接热电子的转移。

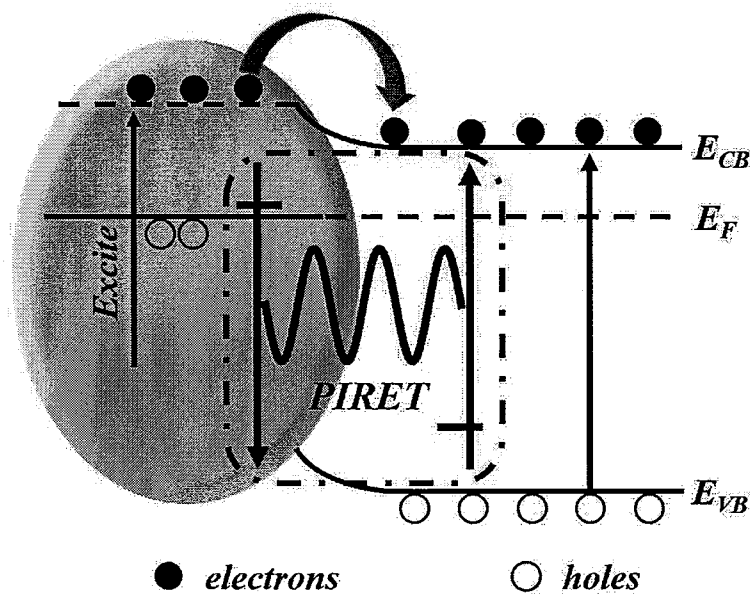


图 3.10 Ga 纳米球和 Ga₂O₃ 基质界面处能带配置和相关的能量或电子转移示意图。

为了进一步分析 Ga/Ga₂O₃ 界面处等离子激元相关的增益机制, 图 3.10 的示意图给出了 Ga 纳米球与 Ga₂O₃ 的能带配置情况, 也显示了界面间发生的相关的能

量或电子转移过程。在紫外光照下, Ga_2O_3 价带电子吸收入射光的能量发生本征跃迁, 形成光生电子-空穴对。光生电子和空穴被电极收集后形成光电流。当入射光频率与金属 Ga 纳米球表面自由电子自由震荡频率相同时, 激发表面等离子共振。由于表面等离子共振的能量与 Ga_2O_3 的带间吸收的能量有重叠, 因此等离子共振的能量可以通过偶极子-偶极子之间的相互作用以非常快的速度转移到半导体侧, 使得 Ga_2O_3 的价带电子被激发, 产生额外的电子-空穴对, 并形成光电流的一部分。此外, 在表面等离子共振能量以非辐射形式衰变时在金属 Ga 纳米球处形成大量热电子。由于 Ga_2O_3 材料的电子亲和势 (χ) 为 $4\text{eV}^{[77]}$, 金属 Ga 的功函数为 $4.2\text{eV}^{[67, 78]}$, 即在 Ga 和 Ga_2O_3 接触处的肖特基势垒仅为 0.2eV 。而热电子的能量通常较高, 如此低的势垒不足以阻挡热电子的转移。因此, 金属侧高密度的等离子共振热电子将克服金属-半导体界面处的肖特基势垒的限制, 注入到 Ga_2O_3 的导带内, 成为光生电子的一部分, 进一步贡献光电流和光响应度。

3.2.7 Ga/ Ga_2O_3 纳米复合薄膜中电场的模拟

众所周知, 金属纳米结构周围的局域电场将产生巨大的增强, 这种现象被广泛报道并已经通过直接的实验观测和软件模拟等方法证明^[39, 62, 66, 79]。为了分析在 Ga/ Ga_2O_3 纳米复合系统中金属 Ga 周围的电场分布, 我们采用常规的时域有限差分 (FDTD) 方法模拟了 Ga_2O_3 中镶嵌有 Ga 纳米球时的电场情况。从 TEM 的结果可知, S2 样品中金属 Ga 纳米球的直径在 $10\text{nm}\sim 20\text{nm}$ 之间, 相邻纳米球的间距为 $5\text{nm}\sim 20\text{nm}$ 。在器件的光电响应性能上, S2 样品具有最优的紫外响应特性。为了模拟这种最佳增益情况下 Ga/ Ga_2O_3 纳米复合薄膜中电场的分布情况, 在用 FDTD 方法模拟电场时我们采用的参数如下: 金属纳米球直径为 10nm 和 20nm , 两个 Ga 纳米球之间的间距为 10nm 和 20nm , 总共模拟了 4 种不同情况下的结果, 如图 3.11 所示。图 3.11(a) 是 Ga 纳米球直径 10nm 、间距 20nm 的情况, 由图可见, 在沿金属 Ga 纳米球横向方向上, 两侧的局域电场强度有明显的增强。但由于金属 Ga 纳米球直径小, 间距又大, 每个金属 Ga 纳米球的局域电场增强的范围很有限, 在两个纳米球正中间处的电场增强并不明显, 也就是说电场增强的区域并没有在 Ga 纳米球间连贯起来。保持金属 Ga 纳米球直径为 10nm 不变, 减小两者间距至 10nm 时, 金属 Ga 纳米粒子周围的局域电场增强更加显著且两个纳米球的电场增强区域能够贯穿到一起, 这意味着 Ga 纳米球之间的相

相互作用变得显著,能够更有效地收集载流子。图 3.11(c)和图 3.11(d)是金属 Ga 纳米球直径是 20nm,间距分别是 20nm 和 10nm 的结果。对于 20nm 直径的金属 Ga 球,纳米粒子周围的电场增强幅度更大,且当 Ga 纳米球间的间距从 20nm 减小至 10nm 时,电场的变化趋势与 Ga 纳米球直径为 10nm 时的情况是一致的。我们拟合所得的金属 Ga 纳米球阵列中电场的分布情况与其它金属纳米颗粒的结果相像^[66,79-81]。随着金属纳米球直径的增加,金属周围的电场进一步增加,纳米球间的相互作用也得到加强。FDTD 的拟合结果显示,在 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合系统中,由于表面等离子激元共振效应的存在,纳米复合薄膜中金属 Ga 纳米球周围的局域电磁场得到增加。增强的电场可以提高光生电子-空穴对的分离效率,加速载流子的收集,降低载流子复合几率,这将提高光生载流子的收集效率,提高光电流和光响应度^[54,66]。

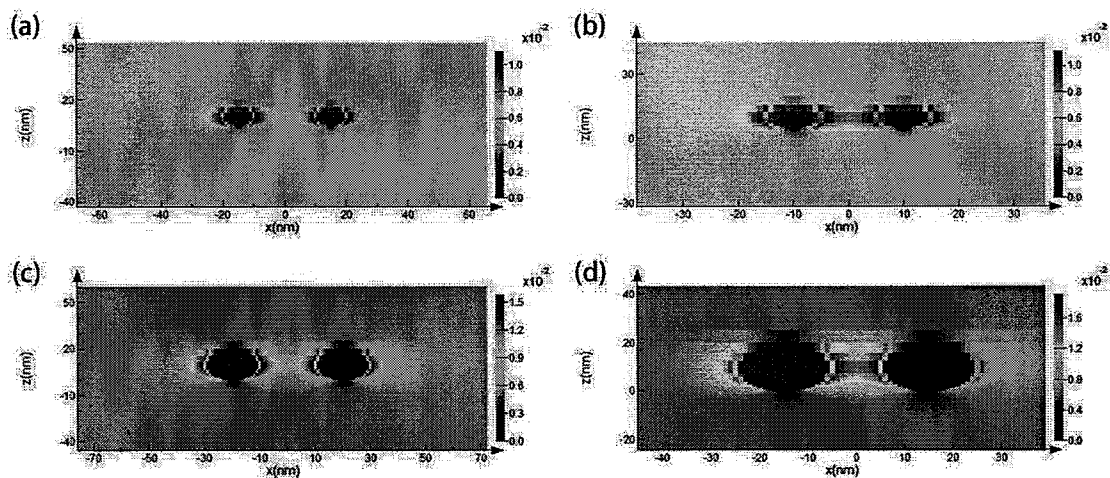


图 3.11 Ga₂O₃ 基质中金属 Ga 纳米球周围的电场情况: (a) 直径=10nm, 间距=20nm; (b) 直径=10nm, 间距=10nm; (c) 直径=20nm, 间距=20nm; (d) 直径=20nm, 间距=10nm。

3.2.8 基于纳米复合薄膜的表面等离子激元的优势

与常见的金属纳米粒子与半导体间表面点接触配置(金属纳米粒子位于半导体表面,与半导体呈现点接触)^[56,62,66,73]的情况不同,本节中的表面等离子激元增强型日盲紫外探测器中 Ga 纳米球与 Ga₂O₃ 基质之间是三维接触的,即金属 Ga 纳米球镶嵌在 Ga₂O₃ 半导体内部,金属 Ga 纳米球和 Ga₂O₃ 基质共同构成 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜。相较于表面点接触的情况,等离子激元金属与半导体实现三维接触具有以下优点:首先,将 Ga 纳米球包裹在内部可使得金属纳米结构免受腐蚀和氧化;其次,三维接触能够在极大程度上提升等离子激元与半导体之间的相互作用,

便于等离子体诱导的相关能量和电子的转移；再次，这种掩埋的等离子体金属结构使金属和半导体界面的区域扩展到整个纳米复合薄膜内部，增加了发生等离子体能量和热电子转移的几率。最后，金属纳米球周围增强的局域电场覆盖范围的增加。当金属纳米粒子在半导体表面时，增强的局域电场只能穿过界面并向半导体内部渗透数纳米的距离，所以光生载流子加速分离和迁移率增加的区域只是限于半导体表面下纳米尺度的范围内。而对于 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜的情况，局域电场增强的区域是以金属 Ga 纳米球为中心的，即在 Ga 纳米球的四周都能起到加速光生载流子分离和收集的效果，这比表面点接触的情况能够在更广泛的范围内抑制载流子的复合。尤其是当内部的 Ga 纳米球之间距离较近时，电场增强区域相连，使得载流子的传输和收集更加便利。因此，相对于表面点接触配置，纳米复合薄膜的三维接触形式能够产生更强的表面等离子体增强效果。

3.2.9 小结

本节介绍了基于 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜的表面等离子体增强型日盲紫外探测器。首先通过交替沉积的方法生长了 Ga₂O₃/Ga/Ga₂O₃ 叠层薄膜，然后利用管式炉对叠层薄膜进行高温处理，最终获得了 Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜。然后利用公知的紫外光刻和剥离技术制备了平面 5 μ m \times 5 μ m 叉指结构的原型器件。与纯 Ga₂O₃ 样品对比，Ga/Ga₂O₃ 纳米复合薄膜表现出了可观的紫外光响应性能增强。通过微观结构的、光谱学的和光电子的表征验证了表面等离子体共振增强的机制。并利用能带图和 FDTD 模拟的方法对表面等离子体增益机制进行了很好的阐述和模拟。

3.3 基于 Al 纳米粒子表面等离子体增强的 Ga₂O₃ 紫外探测器

3.3.1 器件表面大面积均匀 Al 纳米粒子的获得

在本节的研究中，Ga₂O₃ 薄膜采用低温磁控溅射方法生长，具体溅射参数为：背底真空 3.2 \times 10⁻⁴Pa，溅射开始前通入微量氧气使得腔体气压稳定到 1.4 \times 10⁻³Pa，溅射气体为 10sccm 的高纯 Ar，溅射功率为 60W，溅射压强维持 0.4Pa，溅射时间为 30min，最终获得的薄膜厚度约为 200nm。紫外探测器原型器件采用 5 μ m \times 5 μ m 的 MSM 结构，电极选用 100nm 厚的 ITO 薄膜。

为使最终器件表面大面积均匀铺设 Al 纳米粒子，在研究中我们对器件的制备流程进行了优化。在研究之初，我们采用的器件制备流程依次是溅射 Ga₂O₃ 薄膜、热蒸发 Al 纳米粒子、紫外光刻电极结构、磁控溅射 ITO 电极、超声融脱光刻胶和多余电极、引线键合等过程。其中，热蒸发 Al 纳米粒子的厚度为 2nm。我们对热蒸发 Al 纳米粒子前后薄膜样品的表面形貌进行了 AFM 的表征，结果如图 3.12(a)和图 3.12(b)所示。溅射完毕的 Ga₂O₃ 薄膜表面很平整，看不出突出结构，均方根粗糙度仅为 0.789nm。沉积了 2nm 厚 Al 纳米粒子的样品的表面粗糙度增大至 3.28nm，离散分布的 Al 纳米颗粒清晰可见，证明热蒸发的 2nm 厚的 Al 薄膜是不连续的，金属 Al 以离散的 Al 颗粒的形式存在。为了验证 Ga₂O₃ 薄膜表面的 Al 纳米粒子能否起到增强紫外光响应的效果，我们在沉积好 Al 纳米粒子的薄膜样品上制作了器件，并测试了器件的暗电流和在 254nm 紫外光照射下的光电流情况。测试结果如图 3.13 所示，图例中 With Al 表示表面沉积了 2nm Al 的 Ga₂O₃ 薄膜，而 W/O Al 表示未沉积 Al 纳米粒子的 Ga₂O₃ 样品，作为实验对比样品。器件的光电性能显示在薄膜样品表面有无金属 Al 纳米粒子附着，对器件的暗电流和在 254nm 下的光电流并无明显影响，这与我们的预期结果相背离。对于此结果，我们推测有以下几点可能的原因：（1）在器件制作过程中，金属 Al 纳米粒子脱落；（2）2nm 厚的 Al 纳米粒子的分布稀疏，增益效果不明显；（3）Al 纳米颗粒不能引起 Ga₂O₃ 的日盲紫外光响应。对于这几种可能结果，我们首先采用原子力显微镜测试了制作完成后器件表面无电极覆盖位置处的表面形貌。图 3.12(c)和图 3.12(d)的测试结果证明制作完成后器件表面的 Al 纳米粒子很稀疏，这就表明器件的制备过程引起了薄膜表面 Al 纳米粒子的脱落。另外，虽然 AFM 的结果显示最终器件表面有少许大颗粒，但这些大颗粒可能是表面吸附的灰尘，或器件制作过程中引入的污染物又或者是 Al 颗粒的团簇。关于 Al 纳米粒子脱落的原因，我们推测主要是在器件制作过程中，超声清洗和融脱步骤时样品的剧烈震动引起的，因为热蒸发的 Al 膜与 Ga₂O₃ 薄膜之间的附着力很差。我们认为 Al 纳米粒子的大量脱落使得最终的器件并没有表现出预期的紫外光响应增强的效果。为了验证表面 Al 纳米粒子能否增强 Ga₂O₃ 探测器的光响应性能，我们必须克服 Al 粒子脱落的问题，即要在最终的 Ga₂O₃ 紫外探测器表面实现均匀分布的 Al 纳米粒子。

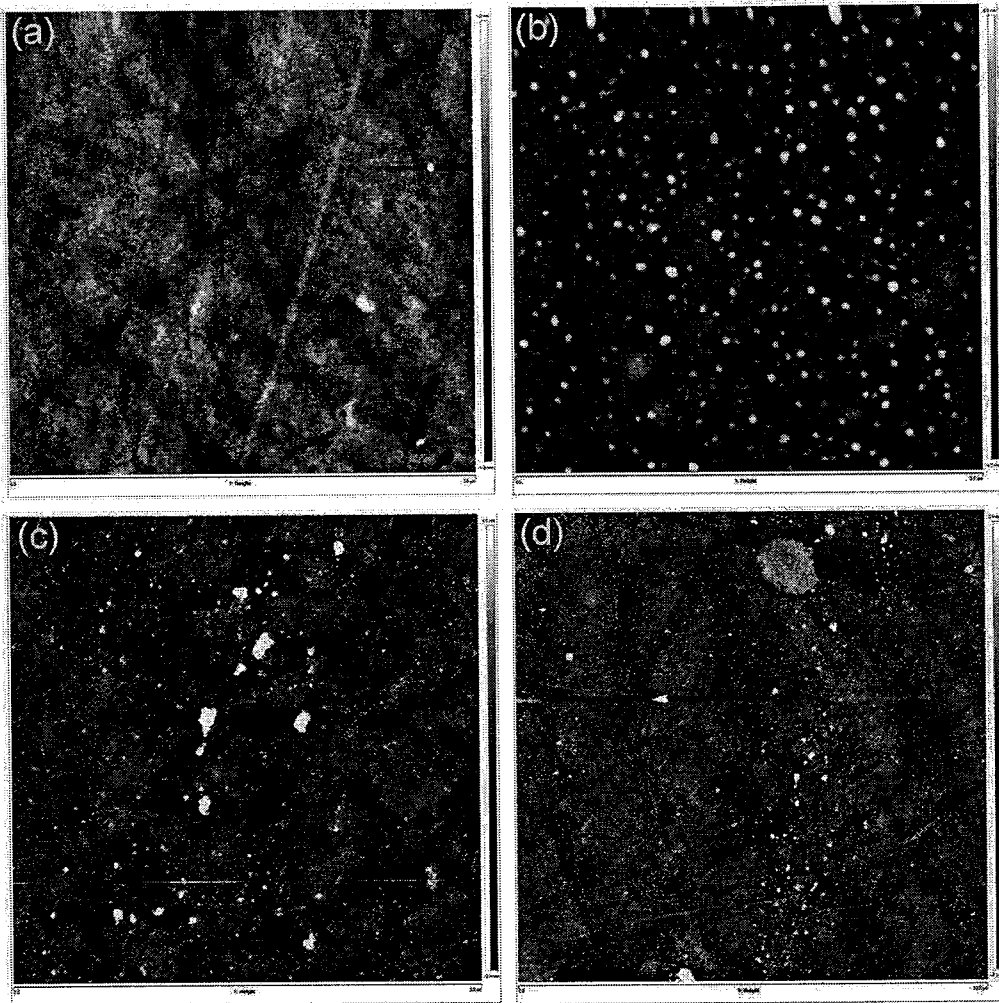


图 3.12 AFM 表征的表面形貌结果: (a) Ga_2O_3 ; (b) $\text{Ga}_2\text{O}_3+2\text{nm Al}$ 薄膜样品; (c) 薄膜上沉积 2nmAl 后器件表面区域 1; (d) 薄膜上沉积 2nmAl 后器件表面区域 2。

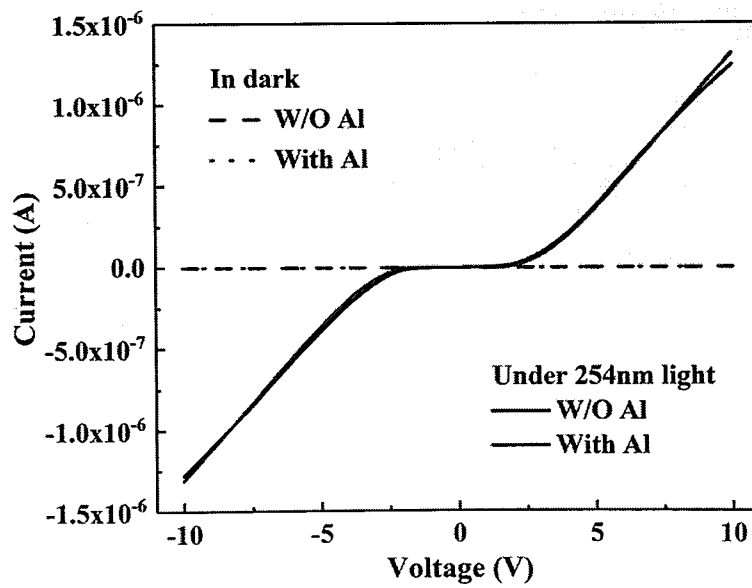


图 3.13 Ga_2O_3 薄膜沉积 Al 纳米粒子前后器件的暗电流和光电流。

为了克服 Al 纳米粒子脱落的问题，我们改变了器件的制作流程，待 Ga₂O₃ 紫外探测器电极制备完成后，再在器件表面热蒸发 Al 纳米粒子。即整个制作流程变为：溅射 Ga₂O₃ 薄膜，紫外光刻电极结构，磁控溅射 ITO 电极，超声融脱光刻胶和多余电极，热蒸发 Al 纳米粒子，引线键合等。另外，为了增加 Al 纳米粒子的密度，本次热蒸发 Al 膜的终厚为 4nm，沉积速率约 0.12Å/s。为了对比 Al 粒子在 Ga₂O₃ 薄膜和器件表面的分布情况，在同一批次同时在 Ga₂O₃ 薄膜和制作完成电极的器件表面沉积 Al，并对两个样品进行了 AFM 表征，如图 3.14 所示。

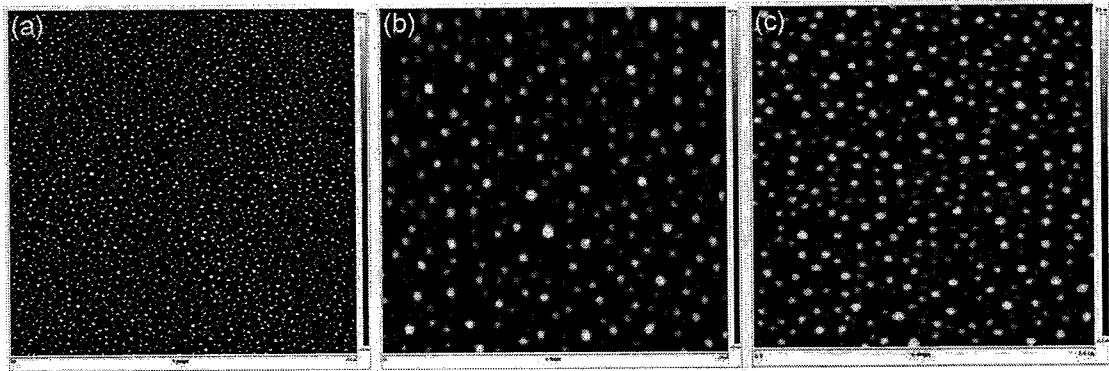


图 3.14 AFM 下的表面形貌：(a) Ga₂O₃ 薄膜+4nm Al 表面 10μm×10μm 扫描结果；(b) Ga₂O₃ 薄膜+4nm Al 表面 3μm×3μm 内的形貌；(c) 器件表面沉积 4nmAl 后 3μm×3μm 扫描结果。

图 3.14(a)和图 3.14(b)是直接在薄膜样品表面蒸发了 4nmAl 的情况，可以看出 4nm 厚的 Al 膜仍是非连续的薄膜，呈现出一个个孤立的纳米颗粒，且 Al 纳米粒子的分布是大面积均匀的，我们最大扫描了 50μm×50μm 的范围，在此范围内的 Al 颗粒的尺度和分布无明显差异。图 3.14(c)给出的器件表面的形貌结果也证明，在器件电极制备完成后再热蒸发 Al 纳米粒子的方法可以有效的避免 Al 纳米粒子的脱落，使得器件表面呈现大面积均匀分布的 Al 纳米粒子。另外，需要明确的一点是，4nm 厚的 Al 膜形成的 Al 粒子直径足够小，且 Al 粒子之间是相互孤立、不连续的，所以叉指电极之间不会被 Al 纳米粒子连通在一起导致器件的短路。所以对于不连续的纳米粒子阵列，且粒径足够小的情况下可以采取先沉积叉指电极再热蒸发 Al 纳米粒子的方法来防止 Al 粒子的脱落。

通过先制作器件结构再沉积 Al 纳米粒子的方法，我们最终获得了在器件表面大面积均匀分布的 Al 纳米粒子。基于此方法，便可以进行 Al 纳米粒子增强型 Ga₂O₃ 日盲紫外探测器的研究。

3.3.2 Al 纳米粒子增强的 Ga₂O₃ 紫外探测器的光电性能

图 3.15 给出了表面有 Al 纳米粒子修饰的紫外探测器的光电性能，为了证明 Al 纳米粒子的引入是否有增强探测器光响应性能的效果，图中还给出了表面没有 Al 纳米粒子的、其它条件完全相同下制备的 Ga₂O₃ 紫外探测器的性能。从图中可以看出，两个器件的暗电流都在 10^{-10} A 或者更低的量级，由于 10^{-10} A 量级已经是我们的电表测量极限，也就是说这两个器件的暗电流很小，在电表的探测极限之下。在手持灯 254nm 紫外光照射下，表面沉积了金属 Al 纳米粒子的器件的光电流远大于表面无 Al 纳米粒子的器件。在 10V 偏压下，金属 Al 纳米粒子的存在使得器件的光电流从 1.24×10^{-6} A 提升至 1.34×10^{-5} A，增大了一个量级。为了测试器件的响应速度和稳定性，采用周期性开关手持灯的方法照射器件，所得的器件电流随时间的变化关系曲线如图 3.15(b)所示。实验证明，金属 Al 纳米粒子的引入对 Ga₂O₃ 紫外探测器紫外光响应的增强效果是稳定的、可重复的，且对器件的响应速度无明显的影响。

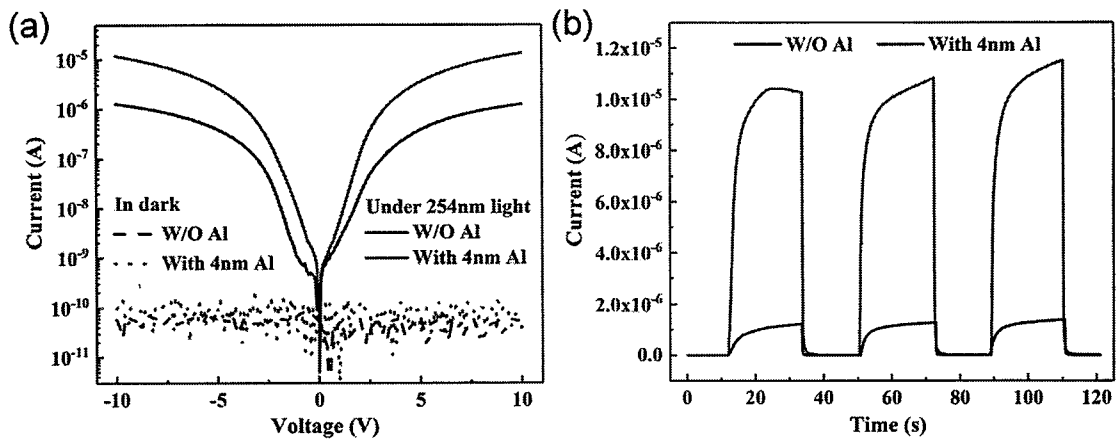


图 3.15 器件的光电性能：(a) 暗环境和 254nm 紫外光照射下，器件的电流-电压关系曲线；
 (b) 周期性开关 254nm 紫外光时器件的电流随时间变化关系。

实验证明，表面有金属 Al 纳米粒子的 Ga₂O₃ MSM 结构的紫外探测器表现出更高的紫外响应性能，光电流相对于无 Al 粒子修饰的紫外探测器增加了一个量级。Al 纳米粒子修饰引起的光响应增益的机制主要有^[62]：(1) Ga₂O₃ 光吸收效率的增加，使得 Ga₂O₃ 材料产生更多的光生电子-空穴对，并相应的使得器件的光电流增加。光吸收效率的增加一方面来自于金属 Al 纳米粒子周围的电场增强了入射光的吸收，另一方面金属 Al 纳米粒子的存在使得入射紫外光的散射截面增加，增加了散射进入 Ga₂O₃ 光吸收层的几率。(2) Al 纳米粒子周围增强的

电磁场加速了表面层产生的光生电子-空穴对的分离,增加了载流子的收集效率。

(3) 金属 Al 纳米粒子在入射光的作用下激发表面等离子激元,在等离子激元非辐射衰变过程中产生的热电子能量较高,热电子具有一定几率越过 Al 和 Ga₂O₃ 界面处的肖特基势垒成为导带电子,并最终成为光电流的一部分。

3.3.3 小结

按照先制作 Ga₂O₃ 基 MSM 结构的紫外探测器,再在器件表面热蒸发金属 Al 纳米粒子的方法,我们成功获得了 Al 纳米粒子修饰的 Ga₂O₃ 紫外探测器。相对于无 Al 纳米粒子修饰的器件,Al 纳米粒子的存在使得器件在 10V 偏压和 254nm 光照下的光电流提升了一个量级,明显改善了器件的紫外响应性能。具体的增益机理是 Al 纳米粒子诱导的表面等离子激元共振增强效应导致了 Ga₂O₃ 侧光吸收效率和光生载流子收集效率的提升。

第 4 章 非晶 Ga₂O₃ 基超快响应日盲紫外探测器

4.1 引言

柔性电子学和透明电子学正以强劲的势头迅猛向前发展,它们在新型电子科技领域具有广泛的应用,包括可穿戴能量捕获系统、软便携式设备和柔性显示器等^[82-84]。迄今为止,各种柔性电子器件,包括薄膜晶体管^[85]、场效应二极管^[86]、纳米发电机^[87]、超级电容器^[88]和光电探测器^[82, 83, 89-92]等。因柔性电子学被作为构建下一代信息和能源技术的奠基石,因此正在被广泛研究中。对于光电探测器而言,正如第一章中所述,日盲紫外探测器因其背景噪声低而具有高灵敏度的特点。如果能够把柔性透明电子学和日盲探测结合起来形成柔性透明日盲紫外探测器,它将能够在不影响探测器之下的整个系统可见度的情况下实现高信噪比的可穿戴或便携式的深紫外探测。灵活的可变形性和低廉的成本使得柔性紫外探测器在便携式电子器件、显示设备以及生物医学等方面具有多功能的应用。正因如此,柔性透明日盲紫外探测器已然成为科研领域一个重要的前沿方向。

在近几年的研究中, Ga₂O₃ 因其合适的带隙、高吸收系数和便于生长等优点在日盲紫外探测中显露头角并逐渐占据科学研究的主流。如前章所述, Ga₂O₃ 薄膜材料具有成本低廉、易重复、能够大面积生产等优点,在瞄准产业化的应用研究中占有支配地位。然而,为了获得高质量的单晶薄膜,现有报道中 Ga₂O₃ 薄膜多数情况下是在单晶衬底材料上经高温 (>600°C) 复杂工艺合成的^[25, 42]。主要的沉积方法包括分子束外延^[48]、金属有机物化学气相沉积^[93]和脉冲激光沉积^[25]等。然而,柔性衬底往往具有较低的玻璃化转变温度,通常来说是在 80°C~150°C 之间,所以柔性电子器件对薄膜样品和元器件的制作工艺温度是有一定限制的。因此,为了制备柔性 Ga₂O₃ 紫外探测器,研究 Ga₂O₃ 薄膜的低温生长工艺以及工艺与柔性衬底的可兼容性是很有必要的。此外,目前多数薄膜型 Ga₂O₃ 紫外探测器通常表现出严重的持续光电导现象,响应速度很慢以致于在秒的量级^[25, 48]。慢响应这一点严重违背了探测器应用基本性能要求 5S 中快响应速度(speed)这一点。广泛的研究表明,氧化物材料所表现出的持续光电导现象是由材料中深能级的捕获态导致的,而深能级的捕获态常常与薄膜中的氧空位缺陷相关^[94, 95]。针对

Ga₂O₃ 生长中氧空位的研究, Heinemann 所在的研究组通过改变沉积温度的方法实现了对薄膜中氧空位浓度的调控^[24]。但在他们的工作中, 当薄膜的沉积温度较低 (320°C ~ 425°C) 时, 氧化镓薄膜中的氧空位浓度太高, 使得整个薄膜严重偏离了化学计量比, 进而导致了氧化镓的禁带宽度发生了明显改变, 使氧化镓材料的光学吸收偏离了日盲紫外波段。由此可见, 在研究 Ga₂O₃ 材料的低温生长工艺时, 需要额外注意氧气氛对薄膜和最终器件性能的影响, 并分析薄膜生长时氧气氛对器件性能影响的机理。在我们开展此研究之前, 还没有关于这方面可信的文献报道, 尤其是低温生长过程中氧气氛的精确调控对非晶 Ga₂O₃ (a-Ga₂O₃) 紫外探测器性能的影响的研究。

在本章中我们采用低温磁控溅射和精细氧流量调控方法的, 在刚性和柔性衬底上制得了不同氧空位浓度的 a-Ga₂O₃ 薄膜。相应 MSM 结构的紫外探测器的光电性能和光响应速度表现出了对溅射时氧气氛围强烈的依赖特性。通过调控溅射时氧流量, 可使得器件的响应速度从秒提升至微秒量级。此外, 柔性器件还表现出了优异的可弯曲和耐疲劳的特性。通过对薄膜的光电子能谱的测试和金-半接触界面能带的解释, 阐述了器件物理的内在机制。相比于常规的 Ga₂O₃ 紫外探测器, 我们低温工艺制备的 a-Ga₂O₃ 探测器具有生长温度低、柔性衬底兼容性、工艺简单、可重复度高和鲁棒性强的优点。

4.2 刚性石英衬底上的非晶 Ga₂O₃ 紫外探测器

4.2.1 石英衬底上非晶 Ga₂O₃ 薄膜的生长

本章中所述的 a-Ga₂O₃ 薄膜是采用低温磁控溅射 5N (99.999%) 纯 Ga₂O₃ 陶瓷靶的方法合成的。其中, 特别要注意的是本论文提出的微量氧流量调控的方法, 其具体操作方法如下: 待真空系统将腔内真空抽到 2.2×10^{-4} Pa 以下后, 通过小量程的气体流量计向真空腔体内通入特定剂量的微量高纯氧气, 待气体流量计示数稳定 10min 后再通入 10sccm 的高纯氩气开始溅射。为了研究溅射时氧气流量对薄膜以及相应器件性能的影响, 我们在五种不同氧气流量条件下生长了薄膜样品, 其中四个样品在生长时引入了高纯氧气, 溅射时的氧气流量分别为 0.12sccm、0.13sccm、0.14sccm 和 0.15sccm, 这四个样品在后文和图例中将依次以 S1、S2、S3 和 S4 代表。另外一个样品是在纯 Ar 氛围中溅射的对比样品 S0, 即氧流量为

0。其它溅射参数保持一致，即背底真空是 2.2×10^{-4} Pa，氩气流量为 10sccm，溅射压强为 0.4Pa，溅射时间共 30min，薄膜终厚约 250nm。

4.2.2 不同溅射氧流量下非晶 Ga₂O₃ 薄膜的基本性能

通过 XRD 测试，我们验证了低温生长的薄膜呈现非晶特性。为详细说明这个结论，我们结合图 4.1(a)给出的所有样品的 XRD 略入射测试的结果进行分析。所有样品的 XRD 曲线显示，除去在以 21.5° 为中心的非晶鼓包外，曲线上没有任何晶面的特征衍射峰，而 21.5° 的鼓包是来自于非晶超远紫外石英衬底的^[96]。这说明在低温下沉积的 Ga₂O₃ 薄膜均呈现非晶特性，且与样品溅射过程中的氧气流量关系不大。Ga₂O₃ 在低温状态下极易形成非晶结构，这种现象之前也有文献报道过^[24,25]，而结晶的 Ga₂O₃ 通常要在高温单晶衬底上形成^[25]。另一方面，稳定的 β -Ga₂O₃ 具有单斜结构，单晶态的生长比较具有挑战性，在高温状态下很容易形成多晶状态^[19,50,97,98]。非晶态内的载流子不受晶界和畴的限制，所以往往比多晶材料具有更高的迁移率，更适合电子学元器件的研究。

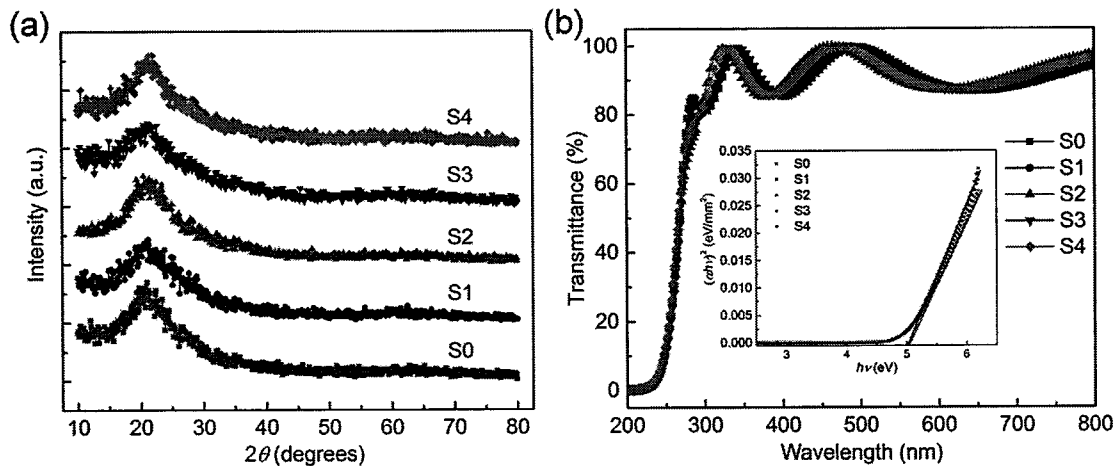


图 4.1 (a) 不同溅射氧流量下 Ga₂O₃ 薄膜的 XRD 测试结果；(b) a-Ga₂O₃ 薄膜的光学透过谱，插图为非晶薄膜的 $(\alpha hv)^2$ 随 hv 变化关系曲线。

鉴于有关于高氧空位浓度改变氧化镓带隙的报道^[24]，为了研究我们溅射过程中微量氧气流量改变对薄膜光学带隙的影响，我们测试了不同氧气流量下样品的透射谱，从图 4.1(b)的结果可以看出微量氧流量的变动对样品的透过率和吸收边几乎没有影响，所有的样品对波长在 300nm 以上的光都有超过 85%的透过率，并在 280nm 以下透过率急剧下降，表明了 Ga₂O₃ 薄膜的强深紫外吸收和日盲紫外探测的能力。已知不同波长下的透过率和薄膜的厚度，可获得表征吸收情况的

$(\alpha hv)^2$ 随入射光子能量 hv 的关系曲线, 其中 α 表示样品的吸收系数。通过拟合 $(\alpha hv)^2 \sim hv$ 的线性区域, 所得的拟合曲线与横轴 hv 的截距便是样品的光学带隙。对于这一系列变化溅射氧流量的样品, 所得的光学带隙的数值几乎无差别, 都在 5.03eV 左右, 这与之前报道的数值相吻合^[48,95]。由此可知, 在我们的实验中微量改变溅射氧流量并没有影响样品的光学带隙, 这对于稳定器件的光响应峰值和截止响应波长是至关重要的。

4.2.3 溅射氧流量对非晶 Ga₂O₃ 紫外探测器性能的影响

为了最大限度的提升载流子的收集效率和器件的响应度, 刚性石英衬底上的紫外探测器采用平面型 2 μm ×2 μm 的 MSM 结构, 器件的示意图和光学显微镜下的图像如图 4.2 所示。该结构的器件的叉指电极的宽度、间距和长度分别为 2 μm 、2 μm 和 300 μm , 电极对数总共为 125 对, 叉指电极两侧压焊掌的大小为 500 μm ×180 μm , 整个单元器件所占的面积大小为 500 μm ×660 μm 。器件所采用的电极是 ITO 透明导电薄膜, 加之石英衬底和 Ga₂O₃ 光敏吸收层都具有很高透过率, 因此, 我们最后获得的是全透明的 a-Ga₂O₃ 紫外探测器。

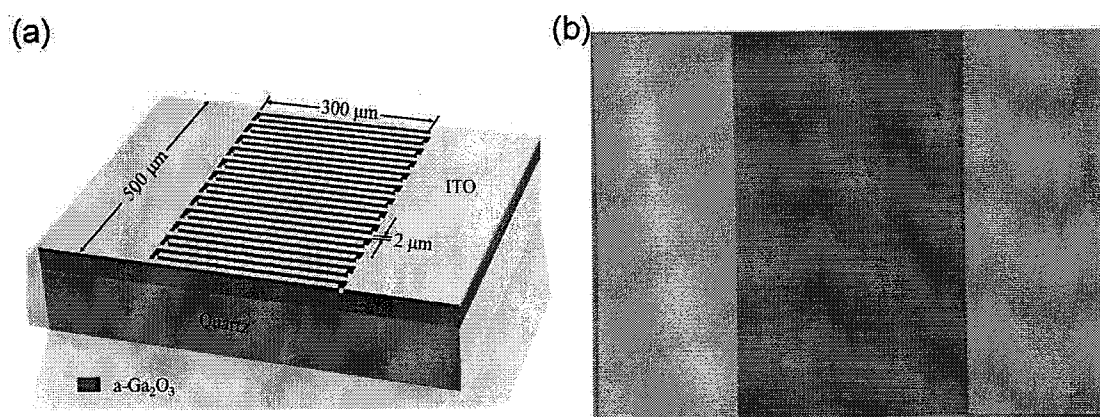


图 4.2 (a) 2 μm ×2 μm MSM 结构探测器的示意图; (b) 2 μm ×2 μm MSM 结构器件光学图像。

要研究不同氧气流量下溅射的 a-Ga₂O₃ 薄膜与 ITO 电极间接触情况, 需要精确获得器件的暗电流与电压间的关系曲线。因受 Keithley 6487 皮安表探测极限的限制, 不同氧流量下器件的暗电流是采用 Keithley 4200 半导体参数分析系统中的源测量模块测量的。图 4.3(a)和(b)分别表示了在半对数坐标和线性坐标下器件的暗电流-电压关系曲线。由图可知, ITO 电极与所有 a-Ga₂O₃ 样品均呈现肖特基接触。

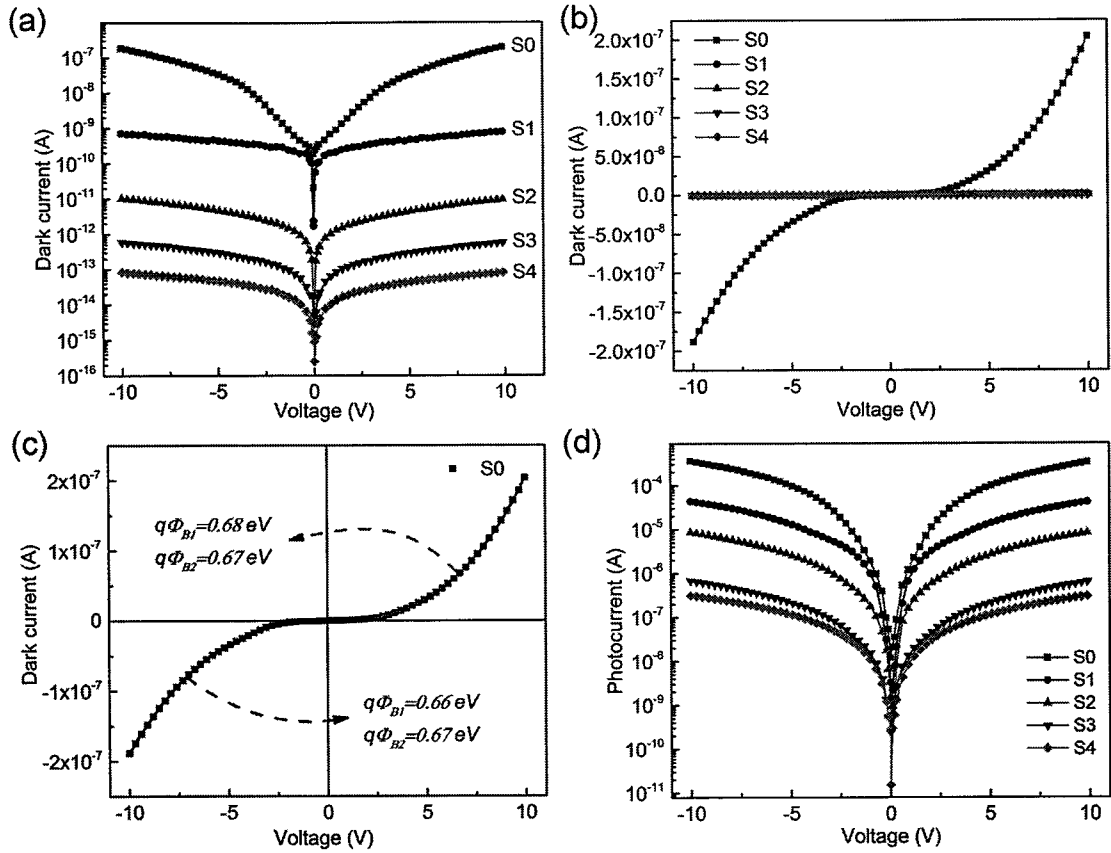


图 4.3 (a) 半对数坐标下器件的暗电流-电压关系曲线; (b) 线性坐标下器件的暗电流-电压关系曲线; (c) 对 S0 样品暗电流-电压关系曲线的拟合; (d) 器件在 254nm 紫外光照下光电流随电压变化曲线。

纯 Ar 气氛下的样品 S0 所对应的探测器具有最高的暗电流, 在 10V 电压下暗电流可达 $0.2 \mu\text{A}$ 。随着溅射氧流量增加, 相应元器件的暗电流急剧减小, 甚至到 pA 量级以下。在 ITO/a-Ga₂O₃ 界面处载流子主要传输机制的分析中, 隧穿相关的特征能量 E_{00} 是一个很重要的特征参数^[99-101], 因此获取 Ga₂O₃ 材料的 E_{00} 数值是至关重要的。 E_{00} 的计算表达式为,

$$E_{00} = \frac{\hbar q}{2} \sqrt{\frac{N}{m^* \epsilon_r}} \quad (4.1)$$

其中, q 、 N 、 m^* 和 ϵ_r 分别指单位电荷量、半导体材料中的载流子浓度、电子有效质量和介电常数。在我们的计算中, 电子有效质量 m^* 和介电常数 ϵ_r 采用文献中查阅到的数值, 分别为 $0.34 m_0$ ^[102] 和 10 ^[103]。由于不同氧气流量下获得的 5 个样品的电阻率都很高, 无法利用我们的霍尔测试系统进行载流子浓度的测试,

所以我们难以获得不同氧流量下生长的 Ga_2O_3 非晶薄膜中载流子浓度 N 的具体数值。但根据我们霍尔测试所要求的载流子浓度极限来看, 这一系列 a- Ga_2O_3 薄膜内的载流子浓度远小于 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。假若 $N = 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 将所有数值代入公式(4.1)所得的 E_{00} 的值为 0.17meV , 而室温下 $K_B T = 26 \text{meV}$, 所以 $K_B T \gg E_{00}$ 。当 $K_B T \gg E_{00}$ 时, 在金属与半导体接触的界面处, 载流子的传输过程是热发射机制占主导的。当金属和半导体界面载流子的传输以热发射模型为主时, 通过金属-半导体界面的电流密度可以作如下表述:

$$J = J_{ST} \left[\exp\left(\frac{qV}{K_B T}\right) - 1 \right] \quad (4.2)$$

则通过由两个背对背接触的肖特基结的电流可以表示为^[101]:

$$I = I_1 \left[\exp\left(\frac{qV}{nK_B T}\right) - 1 \right] + I_2 \left[\exp\left(-\frac{qV}{nK_B T}\right) - 1 \right] \quad (4.3)$$

其中,

$$I_1 = A_1 A_n^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{B1}}{K_B T}\right) \quad (4.4)$$

$$I_2 = A_1 A_n^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{B2}}{K_B T}\right) \quad (4.5)$$

在上面的公式中, A_1 是电极和半导体的接触面积, A_n^* 是有效理查森常数, 对于 Ga_2O_3 而言, 取值为 $41 \text{A cm}^{-2} \text{K}^{-2}$ ^[104]。 $q\Phi_{B1}$ 和 $q\Phi_{B2}$ 是两个金属与半导体界面接触处的势垒高度。由于 ITO 电极具有高导电性、高载流子浓度, 可以等同成金属对待, 因此通过两个背对背接触的 ITO/a- Ga_2O_3 结构的电流可以用上述公式来计算。采用公式(4.3)去拟合暗电流-电压关系曲线, 可以获得 I_1 和 I_2 的数值。再代入公式(4.4)和公式(4.5)中可以获得两个界面处的肖特基势垒高度的能量值。作为示例, 图 4.3(c)展示了对 S0 所制器件的暗电流的拟合情况, 拟合曲线与实际测试结果重合度很高, 表明对载流子传输采用热发射模型分析、对传导电流采用公式(4.3)拟合的准确性。分别对每个器件的暗电流-电压关系曲线拟合, 获得了不同氧气流量下溅射的样品与 ITO 电极间的接触势垒的情况, 具体拟合所得的数值可参照表 4.1。从下表总结的结果可以看出, 依次增加溅射氧流量从 S0 变化到 S4, 肖特基势垒高度逐渐增加了约 0.4eV 。研究表明, 薄膜表面经常会存在带负电荷

的表面缺陷态, 这些负表面缺陷态会使得 Ga₂O₃ 的能带向上弯曲, 进而增加界面接触处的肖特基势垒高度^[105]。另外, 在纯 Ar 环境中溅射的样品 S0, 不论在正向电压下还是在反向电压下, 两个背对背的肖特基高度是基本一致的。而对于在含氧气氛下溅射的样品 S1-S4, 两个界面处的肖特基势垒高度是不对称的。这种背对背肖特基结的不对称性是界面处存在负表面缺陷态的一种表现^[105]。所以, 综上所述, 在含氧气氛中制备的薄膜表面存在负表面缺陷态, 使得肖特基势垒高度提升, 通过半导体器件的暗电流降低。由于薄膜表面的负表面态只有在含氧情况下溅射的薄膜表面才存在, 而且随着氧气流量的增加, 负表面态的密度增加, 因此我们认为这种负表面态是与氧相关的缺陷态, 可能是间隙位置的氧原子或者是表面吸附态的氧。

表 4.1 拟合暗电流-电压关系曲线所得的肖特基势垒高度值

样品	氧气流量 [sccm]	正向电压		反向电压	
		$q\Phi_{B1}$ [eV]	$q\Phi_{B2}$ [eV]	$q\Phi_{B1}$ [eV]	$q\Phi_{B2}$ [eV]
S0	0	0.68	0.67	0.66	0.67
S1	0.12	0.81	0.85	0.85	0.82
S2	0.13	0.94	0.91	0.90	0.94
S3	0.14	1.01	0.97	0.97	1.01
S4	0.15	1.08	1.02	1.02	1.09

图 4.3(d)给出的是不同溅射氧流量下对应器件在 254nm 光照下的光电流与电压之间的关系曲线。光电流随溅射氧流量的变化趋势与暗电流一致, 都是纯 Ar 环境下的样品具有最大的电流, 溅射氧流量的微小增加便可使电流发生巨大的改变, 对应各个氧气流量下器件的光电性能参数具体可参见表 4.2 的总结。对于光电流来说, 当氧气流量从 0sccm 增加到 0.12sccm 时, 光电流从 $3.36 \times 10^{-4} \text{A}$ 变化到 $4.14 \times 10^{-5} \text{A}$, 减小了将近一个量级。微量氧流量对器件光响应性能的显著调控作用, 在几个不同氧流量下溅射的样品间表现的更为明显。将氧流量控制在 0.15sccm 时, 器件在 10V 偏压下的光电流仅为 $3.05 \times 10^{-7} \text{A}$, 也就是说当氧流量从 0.12sccm 增加到 0.15sccm 时, 氧气流量变化了仅为 0.03sccm, 但器件在 10V 电压下的光电流却减小了两个量级。随着溅射气氛中氧流量的增加, 暗电流和光电

流急剧下降的现象都归因于 ITO 与 Ga₂O₃ 接触处肖特基势垒高度的增加，详细的解释将在后文中给出。

表 4.2 非晶 Ga₂O₃ 系列探测器的主要光响应性能参数

样品	氧流量 [sccm]	I _{dark} @ 10V [A]	I ₂₅₄ @ 10V [A]	响应度 [A/W]	弛豫时间 τ_d	
					τ_1 [μ s]	τ_2 [μ s]
S0	0	1.97×10^{-7}	3.36×10^{-4}	91.88	1.48×10^6	4.51×10^6
S1	0.12	7.76×10^{-10}	4.14×10^{-5}	12.13	123.60	853.20
S2	0.13	9.50×10^{-12}	8.41×10^{-6}	2.48	73.90	140.00
S3	0.14	5.71×10^{-13}	6.46×10^{-7}	0.19	19.10	80.70
S4	0.15	8.12×10^{-14}	3.05×10^{-7}	0.10	42.20	80.00

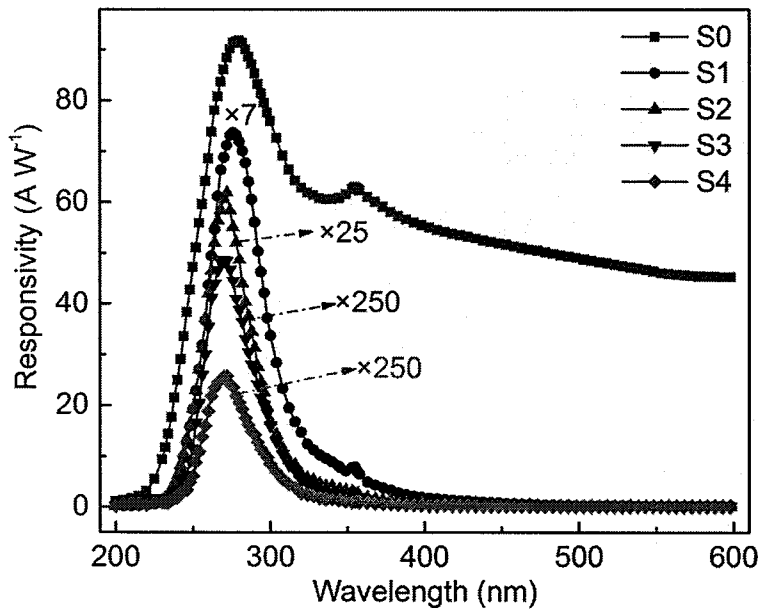


图 4.4 不同氧流量下系列器件在 20V 偏压下的光响应谱

为了探究薄膜生长时的氧气流量对最终器件的光响应谱的影响，我们用光栅光谱仪作为光源，在外加 20V 偏压下测试了此系列器件在 200 至 600nm 区间的光照下器件的光电流，并通过计算得到了图 4.4 所示的光响应谱，具体的峰值响应度数值可见表 4.2 中的总结。S0 样品具有非常高的响应度，可达 91.88A/W，这表明在 S0 器件中存在光响应的增益机制。此外，S0 相应器件的响应峰值正好位于 280nm 处，表明器件对日盲紫外光具有很好的光响应性能。但 S0 器件表现

出了严重的光响应拖尾，直到可见光 600nm 下光响应谱仍然具有较高的数值。这是由于器件严重的持续光电导现象和非晶薄膜 S0 中高密度的带尾和带间缺陷态引起的。关于低氧浓度下溅射的非晶氧化镓薄膜中的带尾态和带间态的研究将在第 5 章进行详细介绍。改变薄膜生长时的氧氛围对器件的光响应谱主要有以下四点影响：首先，最明显的是在 Ar/O₂ 混合气氛中生长的样品，没有表现出如 S0 一样的光响应拖尾；其次，氧流量的增加使得器件的光响应度急剧减小，从原来的 91.88A/W 减小至 0.10A/W；然后，光响应峰值位置发生了微小移动，S0 相应器件的响应峰值位于 280nm 处，引入 0.12sccm 氧气的器件的响应峰值蓝移到 275nm(S1)，继续增加氧气流量时光响应的峰值依次移动到 273nm(S2)和 271nm (S3 和 S4) 处，但所有器件的响应峰值都落在日盲紫外区域，证明了 Ga₂O₃ 探测器的日盲响应特性；最后，在 S0 和 S1 器件的响应谱上约 355nm 处有一个明显的响应肩峰，且肩峰的强度随着溅射氧流量的增加而减弱，直至最后消失不见。由此可以推断出，此肩峰的反应是来自于薄膜内氧相关的缺陷，且氧氛围能够抑制此缺陷的形成。在对氧化镓的能量损失谱和缺陷能级的研究中，也有对应此能量位置处缺陷的报道^[106, 107]。G. Schmitz 首先通过电子能量损失谱对 Ga₂O₃ 进行了研究，发现了带间的这一缺陷能级^[106]。随后，Zoltan Hajnal 在其关于 Ga₂O₃ 中氧空位的缺陷能级和 n 型导电性来源的研究中证明了这一带间态能级是来源于 Ga₂O₃ 中 O(3) (三重配位的氧位，位于三个近邻镓原子所在平面内) 位置处的氧空位^[107]。这个位置的氧空位属于深能级的施主，可引起光响应同时也是持续光电导现象的根源^[107]。通过响应肩峰的演化趋势，可推测出在高于 0.13sccm 氧气流量下溅射的样品中氧空位的浓度得到明显抑制。另外，光响应谱的结果也证明了可以通过改变薄膜生长时的氧氛围来调控薄膜中的氧空位浓度和缺陷能级。

为了检验石英衬底上的 α -Ga₂O₃ 日盲紫外探测器的稳定性，并初步了解溅射氧流量对器件的响应速度的影响。通过周期性开关紫外光的方法测试了器件的电流随时间的变化关系曲线，即对器件进行了时间依赖的光响应性能测试。图 4.5(a) 是在外加 10V 电压下，经过连续 5 个开光-关光的循环后所得的所有器件的电流变化曲线。所有的器件对周期性紫外光都表现出了稳定可重复的光响应性能。更为重要的是，通过稳定增加和精确控制非晶薄膜生长过程中的氧气流量，可以有效提升器件的响应速度。相对于上升沿时间，光响应下降沿响应速度的提升更为明显。加之，下降沿电流弛豫时间是评估 PPC 效应的重要参数，也是实际应用

时的一个重要参考量。因此，在氧流量对器件响应速度影响的研究中，我们主要关注的是在关闭紫外光瞬间电流的弛豫时间 τ_d 。由于靶材自身的配比问题和溅射中择优溅射的原因，纯氩气氛中溅射的非晶薄膜 S0 中不可避免的会存在一些氧空位，这些氧空位会在材料受光时捕获光生载流子。当关闭光照的瞬间，导带电子和价带空穴会发生直接复合，这一过程是很迅速的不会引起 PPC 效应；但捕获在氧空位等深能级缺陷处的光生载流子会被逐渐释放，使得关闭光照瞬间电流的下降过程变得缓慢，导致了严重的 PPC 现象。若在薄膜生长过程中引入微量的氧气，从图 4.5(a)中可以看出只有 S1 样品表现出微弱的 PPC 拖尾，其它样品都表现出很锐利的光响应下降沿。另外，由于器件暗电流的降低和持续光电导现象的抑制，在 Ar/O₂ 混合气氛中溅射的样品的光暗比得到明显的提升。从光响应的下降沿来看，在关闭紫外光 15s 后 S0 样品的电流只下降了一个数量级。然而，溅射时引入氧气的样品在关闭光照 15s 的光暗比都在 10^4 之上，对于 S4 相应器件甚至达到了 10^6 。

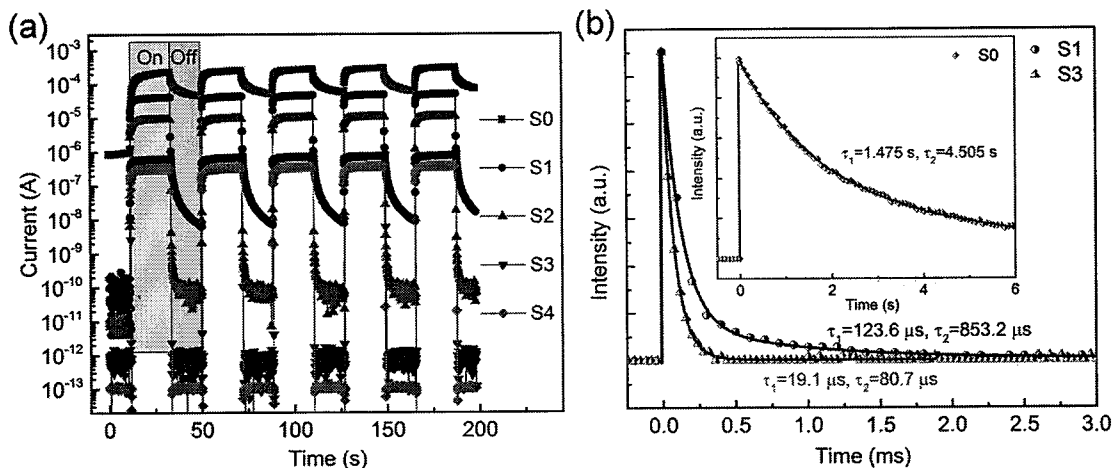


图 4.5 (a) 在 10V 偏压下非晶系列探测器的时间依赖光响应特性曲线；(b) 瞬态 KrF 脉冲激光响应速度测试结果。

为了更精确得获取不同氧流量下器件的响应下降沿时间，我们对不同氧气流量下非晶薄膜的光电探测器进行了瞬态响应的测试。测试采用的入射光源为 KrF 准分子激光器所发射的脉冲 248nm 的深紫外光，设定的准分子激光器的激光频率为 1HZ，脉冲激光的半高宽为 20ns。图 4.5(b)给出了部分器件的瞬态响应的曲线，并用第一章中提到的双 e 指数关系式对光响应下降沿进行了拟合，提取了具体的响应时间的数值。拟合所采用的公式为^[108]

$$I = I_0 + A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (4.6)$$

在上面的公式中， A_1 和 A_2 都是常数， τ_1 和 τ_2 是对应下降沿电流弛豫时间 τ_d 的两个时间分量，其中 τ_1 表示快速响应组分， τ_2 则表示慢速响应组分。对所有器件的脉冲响应下降沿进行拟合，获得了响应时间中的 τ_1 和 τ_2 的数值。表 4.2 中的“弛豫时间”一栏汇总了不同氧流量下器件的响应时间。因纯 Ar 环境中生长的样品中含有过多氧空位，其所对应的器件响应缓慢，电流的下降弛豫时间的 τ_1 和 τ_2 分量都在秒的量级，不能够满足实际应用。通过溅射时的过程气体 O₂ 来抑制薄膜中氧空位的形成，相应器件的响应速度得到了明显提升，弛豫时间在微秒和百微秒量级。由此可以看出，薄膜生长时微量的氧气流量（0.12sccm~0.15sccm）对器件响应速度的改变是巨大的。其中，当溅射时引入 0.140sccm 的氧气时，其相应器件获得了最快的响应速度，器件的响应弛豫时间 τ_d 中的快速组分 τ_1 仅为 19.1 μ s，远远短于其它关于 Ga₂O₃ 日盲紫外探测器响应速度的报道数值。若进一步增加溅射时的氧气流量至 0.15sccm 时，响应弛豫时间中的 τ_1 组分会变大，也就是说器件的响应速度变慢了。这可能是由于过多的氧流量使得非晶薄膜中产生了间隙氧原子，导致了光生载流子被过多的散射。

为了更好地评估本章中的 a-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器的光响应性能，表 4.3 总结并对比了近几年报道的 Ga₂O₃ 紫外探测器的主要性能参数。从表中总结可以看出，基于 Ga₂O₃ 薄膜的紫外探测器通常具有较慢的响应速度，下降沿弛豫时间在秒的量级^[25,48]。基于 Ga₂O₃ 纳米结构的探测器往往具有较高的光响应度，响应速度比薄膜型的探测器要快，但仍然在毫秒量级^[43-45]。本章中的这一系列器件，改变溅射氧流量获得了可大范围调控的光响应度和响应速度。随着溅射氧流量的增加，相应器件的光电流和光响应度减小，但响应速度得到明显提升。其中，S3 器件在响应速度方面的表现尤为突出，弛豫时间中的 τ_1 分量仅为 19.1 μ s，这是目前为止 Ga₂O₃ 紫外探测器所具有的最快的响应速度，甚至比采用纳米线异质结结构的器件还要短^[13,30]。在此之前，在 Xing Chen 的工作中利用 Au 与 Ga₂O₃ 纳米线间的肖特基结构实现了 64 μ s 的快响应^[13]。而 Bin Zhao 则采用 ZnO/Ga₂O₃ 核壳异质结结构获得了具有 42 μ s 弛豫时间的异质结探测器^[30]。如此快的响应速度对于在低温生长的 a-Ga₂O₃ 薄膜和简单的 MSM 结构的器件而言，是有深远的意义的，

因为与上述的两项工作相比，我们采用的薄膜型探测器工艺简单、易重复、性能稳定、且能大面积合成。

表 4.3 最新报道的 Ga_2O_3 光电探测器的主要性能参数对比

材料	结构	响应度 [A/W]	弛豫时间 τ_d		参考 文献
			τ_1 [μs]	τ_2 [μs]	
a- Ga_2O_3	薄膜型 MSM	0.19	19.10	80.70	S3
β - Ga_2O_3	薄膜型 MSM	-	1.02×10^6	16.61×10^6	[48]
β - Ga_2O_3	薄膜型 MSM	0.903	$< 3 \times 10^6$		[25]
Ga_2O_3	薄膜型 MSM	0.037	-	-	[109]
β - Ga_2O_3	纳米线	-	$< 2 \times 10^4$		[43]
β - Ga_2O_3	纳米带	851	$< 3 \times 10^5$		[44]
β - Ga_2O_3	微米/纳米壳	19.31	2.30×10^4		[45]
ZnO/ β - Ga_2O_3	核壳异质结	1.3×10^3	42	815	[30]
Au/ β - Ga_2O_3	纳米线	6×10^{-4}	64		[13]

为揭示溅射时氧流量对最终器件的光电性能和响应速度影响的内在机理，我们对部分不同溅射氧流量下的薄膜样品进行了 X 射线光电子能谱的表征。因为这几个样品在生长时的氧流量差别很小，为将 XPS 测试信号的差异最大化，我们选择了未引入氧流量的样品 S0、通入最少氧流量（0.12sccm）的样品 S1 和引入最多氧流量（0.15sccm）的样品 S4 共三个样品进行测试。图 4.6(a)是这三个样品的归一化后的 XPS 价带谱扫描结果，随着溅射时氧气流量的增加，价带谱的低能端也就是 Ga_2O_3 的价带顶向低结合能的方向移动，这个现象与氧等离子体处理过后的 In_2O_3 的 XPS 表征结果相一致^[110]。对价带谱的价带边进行线性拟合，所得的与横轴的交点表示价带顶的能量位置，由此获得的 S0、S1 和 S4 这三个样品的价带顶所对应的能量值分别是 2.73eV、2.49eV 和 2.28eV。由于在 XPS 测试时，能量 0 点位于样品的费米能级处，价带顶能量的减小表明价带顶与费米能级之间的能量差变小。这就说明当溅射时氧流量从 0 增加到 0.15sccm 时，非晶 Ga_2O_3 的价带顶向上弯曲了 0.45eV。由于 a- Ga_2O_3 的带隙宽度在表面处不会发生

改变, 因此 Ga₂O₃ 的导带顶也同时向上弯曲了 0.45eV。0.45eV 的能量高度变化与表 4.1 中 ITO/a-Ga₂O₃ 界面处势垒高度的变化值相吻合。由于通过金属-半导体接触界面的电流值与肖特基势垒高度呈现 e 指数关系, 因此势垒高度的微小变动就可以引起光电流和光响应度量级上的改变。所以当溅射氧流量从 0 升至 0.15sccm 时, 接触势垒高度变化了 0.45eV, 通过器件的暗电流变化了 6 个量级。为了更清楚阐释溅射氧气流量对 a-Ga₂O₃ 薄膜与 ITO 界面处的能带变化的影响, 我们将借助图 4.6 (b) 的能带结构示意图做详细的解释。对于此能带图, 非晶 Ga₂O₃ 薄膜的禁带宽度采取透射谱提取的数值 5eV, Ga₂O₃ 材料的电子亲和势 χ 根据文献中报道的数据——4eV^[77], ITO 电极的功函数为 4.9eV^[111-113]。由于这一系列 a-Ga₂O₃ 均为未掺杂的本征薄膜, 且根据薄膜的高阻特性推测薄膜中的氧空位对载流子浓度影响不大, 因此, 我们默认所有样品的费米能级处在带隙正中间的位置处。如果 a-Ga₂O₃ 侧的能带呈现平带、未弯曲的情况, 则费米能级与价带顶间的能量差应是 2.5eV。从 XPS 价带谱得知, S0 样品的价带最大值在 2.73eV 处, 这就意味着在 a-Ga₂O₃ 表面处导带顶和价带顶同时向下弯曲了 0.23eV, 如图 4.6(b) 上半部分示意图所示。在能带不弯曲的情况下, ITO 与 Ga₂O₃ 导带顶的能量差为 ITO 功函数与 Ga₂O₃ 电子亲和势的差, 即为 4.9-4=0.9eV。当表面处能带向下弯曲 0.23eV 时, 剩余的界面肖特基势垒高度 ΔE_C 为 0.9-0.23=0.67eV, 这与对 S0 器件的暗电流拟合所得的势垒高度值相吻合 (详见表 4.1)。通入 0.12sccm 氧气使得 S1 样品的价带边向低结合能方向移动至 2.49eV, 比平带时价带顶能量 2.5eV 小了 0.01eV, 这表明表面处能带同时向上弯曲 0.01eV。微量的氧环境使得 ITO 与 Ga₂O₃ 界面处聚集负表面缺陷态, 进而使得能带的弯曲方向改变。进一步增加氧气流量至 0.15sccm 所得的 S4 样品, 2.28eV 的价带顶位置意味着表面处能带向上弯曲了 0.22eV, 并造成了 1.12eV 的肖特基势垒。如此高的肖特基势垒可以有效地阻碍光生载流子在 ITO/a-Ga₂O₃ 界面处的传输, 使得器件的传导电流和响应度的降低。另外, XPS 价带谱结合能带示意图的变化结果与氧流量对肖特基势垒的改变情况相吻合, 证明了我们实验数据的可信性和解释的合理性。此外, Oliver Bierwagen 在对氧等离子体处理后的样品进行 XPS 深度测试时也发现了氧处理可以使表面能带向上弯曲的现象^[110]。这与我们的结论是相一致的。

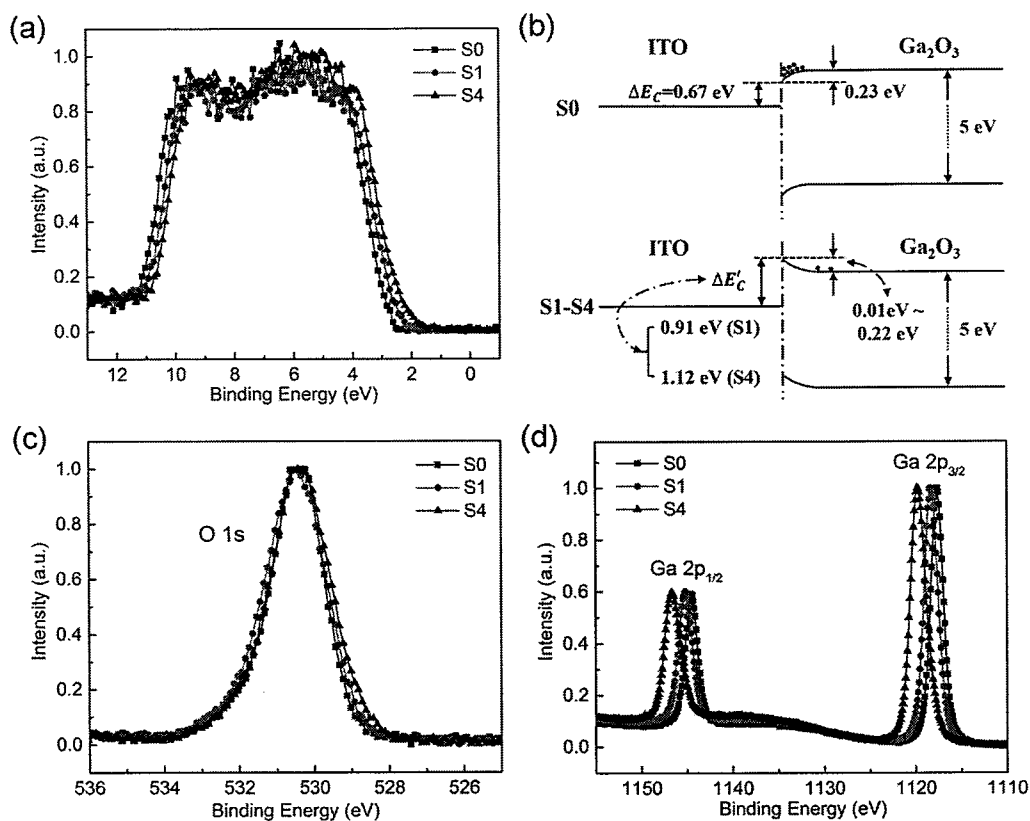


图 4.6 (a) 归一化的 a-Ga₂O₃ 薄膜的价带谱; (b) ITO/a-Ga₂O₃ 界面处的能带变化示意图; (c) 归一化的 a-Ga₂O₃ 薄膜的 O 1s 谱; (d) 归一化的 a-Ga₂O₃ 薄膜的 Ga 2p 谱。

从 XPS 测试的三个样品的 O 1s 谱图 (图 4.6(c)) 可以看出, 在 XPS 系统的能量分辨率 (0.4eV) 内, 不同溅射环境下所得的 S0、S1 和 S2 样品的 O 1s 的峰值都落在约 530.3eV 处, 峰的形状也无明显变化, 表明溅射氧流量对非晶薄膜中 O 原子的结合状态和化学环境改变是很微弱的。另外, O 1s 峰都呈现出较好的单峰对称性, 这与其它氧化物的 O 1s 所表现出的在高结合能端有肩峰的情况不同。对 Ga₂O₃ 的 O 1s 谱优于其它氧化物的对称性的行为在之前的研究中也有报道^[114]。与 O1s 的测试结果明显不同的是, Ga 2P 的峰位因溅射时氧流量的不同发生了明显的移动。就 Ga 2p_{3/2} 峰位而言, 当溅射氧流量从 0 增加到 0.15sccm 时, 其结合能从 1117.6eV 移动到了 1119.8eV, 能量移动值达 2.2eV。Ga 结合能向高能方向的移动表明在 a-Ga₂O₃ 薄膜中 Ga 原子所呈现出来的平均氧化价态变高了, 或者说因氧流量的增加 Ga 原子得到了更加充分的氧化。由此可以表明, 在非晶 Ga₂O₃ 中, 相对于 O 原子而言, Ga 原子对于氧化状态和化学环境的变化更为敏感。另外, 我们可以用 O 1s 与 Ga 2p 归一化的谱图中包络线下方的面积比值 S_{O1s}/S_{Ga2p} 来考虑非晶薄膜中 O 原子与 Ga 原子的相对含量的变化。对于 S0、S1

和 S4 这三个样品，上述比值分别为 0.61、0.64 和 0.65。随着氧氛围的增加， S_{O1s}/S_{Ga2p} 比值呈现增加的趋势，这意味着溅射氧流量的增加使得 a-Ga₂O₃ 薄膜中 O 原子的浓度增加了，同时也说明薄膜中氧空位的浓度在缩减。综上所述，XPS 测试的结果很好地验证了溅射氧流量对最终器件光电性能影响的解释：首先，作为深能级捕获中心，氧空位浓度的减小有效地抑制了器件的 PPC 效应，在极大程度上提升了器件的响应速度；其次，氧流量的增加使得 ITO/a-Ga₂O₃ 界面处的势垒高度增强，可以使光生电子-空穴对达到快速分离的效果，这会进一步降低器件的响应时间；最后，肖特基势垒高度的大幅增加明显抑制了载流子在 ITO/a-Ga₂O₃ 界面处的传输效率，使得器件的紫外光响应度减小。由此可见，在非晶薄膜的磁控溅射生长过程中，氧气流量在影响薄膜和器件性能方面起着至关重要的作用，氧流量的微小变化可引起器件光电流和响应速度量级上的改变。

4.3 柔性 PEN 衬底上的非晶 Ga₂O₃ 紫外探测器

4.3.1 柔性 PEN 衬底上器件的制备

由于本章中的非晶薄膜是在低温下沉积的，有潜在的柔性应用价值。为了验证非晶薄膜低温沉积工艺与柔性衬底的兼容性，我们制作了以柔性透明的对苯二甲酸乙二醇酯（PEN）薄膜为衬底的非晶 Ga₂O₃ 日盲紫外探测器。薄膜生长与器件的制备工艺与在刚性衬底上基本相同，不同之处在于以下两点。首先，在薄膜生长过程中采用少时多次的方法进行溅射。在石英衬底上，薄膜生长的 30min 是持续进行的。长时间的连续溅射中粒子不断轰击衬底并将能量传递到基片上，使衬底不可避免的会有少许升温，这种温升一般不会超过 80℃，对石英衬底和其上的非晶薄膜是无影响的，但却容易使柔性 PEN 衬底发生弯曲变形。为了避免粒子轰击引起的柔性衬底的温升和形变，采取以下措施改善：（1）在 PEN 衬底背面加盖石英玻璃片，以外力的形式阻止衬底形变。（2）在磁控溅射时将总生长时间 30min 分隔成多次溅射，每次连续溅射时间不超过 5min，两次溅射之间停留 15min。其次，受柔性 PEN 衬底表面粗糙度及曝光极限的限制，在柔性 PEN 衬底上的平面 MSM 结构采用的是 5μm×5μm 的尺寸，即电极宽度和间距均为 5μm，电极长度为 300μm，电极总对数为 25 对。

另外,为了验证微量氧流量对器件光响应性能的调控作用在柔性器件上的适用性,我们选取两个不同气氛条件溅射了样品,纯氩气环境下的样品(其相应器件为 F0)和溅射氧流量为 0.14sccm 的样品(其相应器件为 F1)。为方便评估柔性器件和刚性器件性能的差异,我们采用与柔性器件完全相同的方法和结构在刚性(rigid)衬底上准备了两个对比器件 R0 和 R1。

4.3.2 柔性非晶 Ga_2O_3 紫外探测器的基本性能

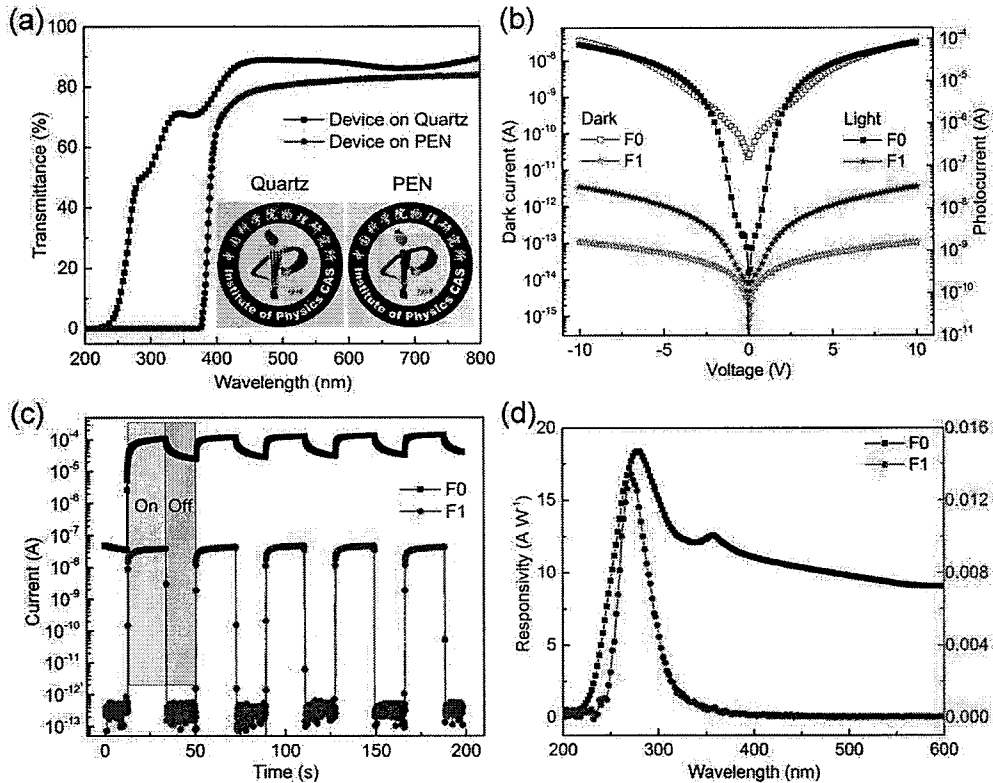


图 4.7 (a) 石英和 PEN 衬底上器件的光学透过谱; (b) 柔性探测器在暗环境和紫外 254nm 光照下的 I-V 关系曲线; (c) 柔性器件的时间依赖光响应性能; (d) 柔性探测器的光响应谱。

我们测试了刚性石英和柔性 PEN 衬底上整个器件(包括衬底和电极)的光学透过谱,如图 4.7(a)所示,插图分别是石英和 PEN 上器件的实物图片。虽然由于 PEN 衬底本身的影响使得整个柔性器件在 250nm~390nm 的透过率较差,但两个衬底上的器件在可见光谱区域(390nm~780nm)都有超过 80%的透过率,在实际应用中可在不妨碍下层器件可见度的情况下进行紫外光的探测。图 4.7(b-d)是柔性 a- Ga_2O_3 紫外探测器在平坦状态下的光电性能。在暗环境和在紫外光照下的电流-电压变化关系和微量氧流量对器件光电性能的调控作用与前面 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$

叉指结构的刚性器件性能的结果（图 4.2）相一致。随着周期性开关 254nm 紫外光，柔性器件的电流随时间变化的关系曲线如图 4.7(c)所示。在关闭紫外光的瞬间，F1 的下降沿响应速度得到巨大的提升，这是溅射氧流量抑制了薄膜中氧空位浓度的效果。为研究 a-Ga₂O₃ 紫外探测器光响应性能对衬底的依赖特性，我们测试了石英衬底上完全相同工艺制备的刚性器件的光电特性，测试结果展示在图 4.8 中。比较图 4.7 和图 4.8 中的结果，可以看出在完全相同溅射气氛和制备工艺下获得的柔性和刚性器件的光响应性能基本一致，这说明了器件的光电性能与所依赖的衬底无明显关系，也说明了低温条件下溅射的 250nm 厚（溅射 30min 时薄膜的厚度）的非晶薄膜是比较致密的，几乎完全阻断了衬底的影响。图 4.7(d) 给出了柔性器件的光响应谱，除却由于器件叉指电极结构变化引起的响应度数值的差异外，其演化趋势与 2 μm ×2 μm 叉指结构的刚性器件的结果完全相同：即两个样品的响应峰值均在日盲光谱区，是日盲紫外光电探测器；纯氩气下所得的器件表现出严重的光响应拖尾且具有 355nm 处的氧空位引起的响应肩峰；引入氧气溅射的样品的光响应度明显降低，但抑制了光响应拖尾，使得响应截止边在 300nm 以下。

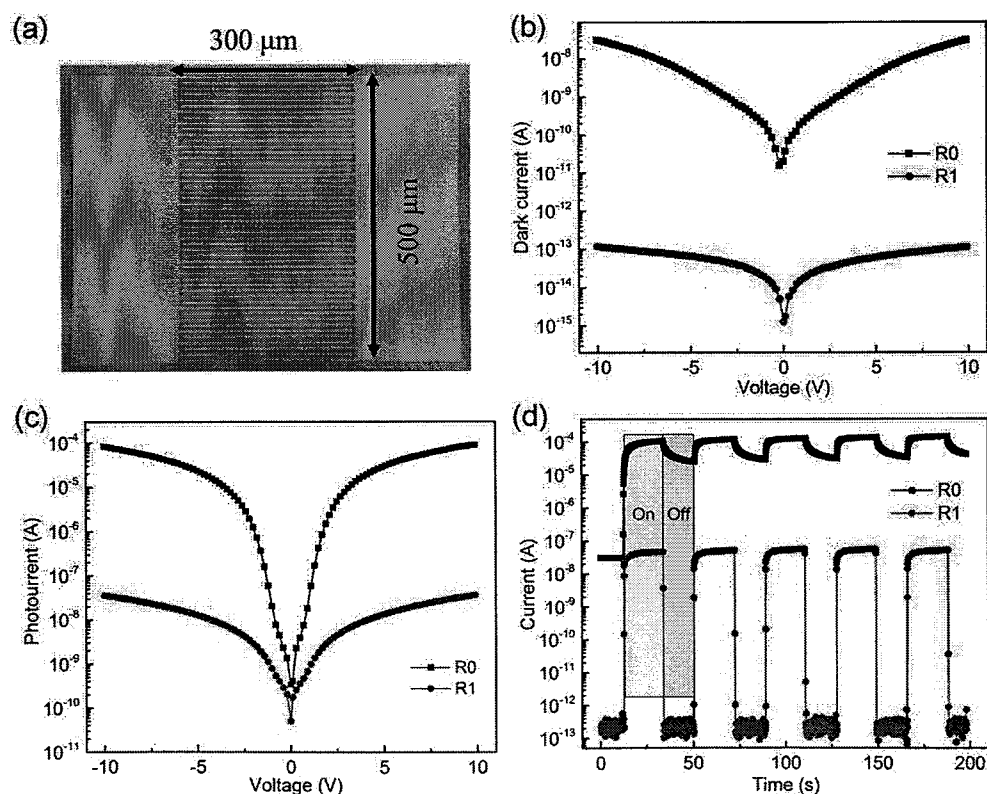
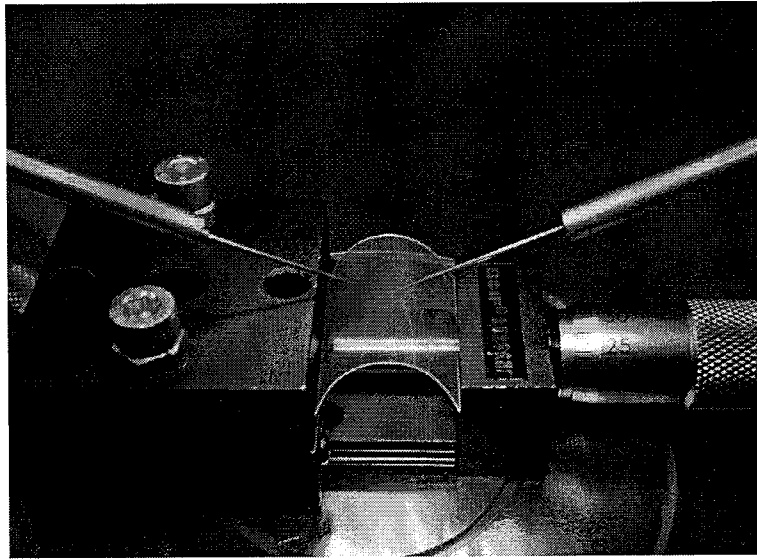


图 4.8 (a) 5 μm ×5 μm MSM 结构器件的光学显微照片；(b) 石英衬底上探测器的暗电流-电压关系；(c) 石英上探测器的光电流-电压关系；(d) 石英上探测器的时间依赖光响应特性。

4.3.3 柔性非晶 Ga_2O_3 探测器的弯曲测试和疲劳测试图 4.9 柔性非晶 Ga_2O_3 紫外探测器在弯曲测试时的实物图

为评估本章所制的柔性非晶 Ga_2O_3 探测器在可穿戴电子器件中应用的可行性，我们对 PEN 衬底上的非晶 Ga_2O_3 日盲紫外探测进行了不同弯曲半径下的弯曲测试，也开展了多次弯曲后的疲劳测试。柔性器件的弯曲测试采用的是自制的样品夹具，图 4.9 所示为柔性探测器在弯曲测试时的照片，图 4.10(a)展示了柔性非晶 Ga_2O_3 探测器的结构和弯曲测试时示意图。因溅射氧流量为 0.14sccm 的器件 F1 具有较好的紫外光响应特性，更有利于使用，所以在弯曲测试时选用的是此器件。整个器件弯曲程度的衡量采用弯曲半径 r 来表示，如第一章所述，认为弯曲情况下的整个器件是处在曲率半径为 r 的圆周上。首先研究的是弯曲半径对柔性 a- Ga_2O_3 探测器的光电流和时间依赖光响应性能的影响，我们对比了器件在平坦状态下和弯曲半径 r 分别为 12mm 、 10mm 和 8mm 时的性能曲线，如图 4.10(b) 和图 4.10(c)所示。从图中可以看出，所有状态下的柔性器件的光电性能曲线只有微小的差别，这可忽略的差别是由探针与弯曲状态下器件电极接触不稳定引起的。测试结果表明，器件在逐渐弯曲至 8mm 时的光电性能与平坦状态下无明显区别，说明当曲率半径大于或等于 8mm 时的弯曲应力对器件性能的影响是可以忽略的。弯曲测试也表明柔性 a- Ga_2O_3 紫外探测器具有较好的可弯曲特性。此外，图 4.10(c) 证明弯曲状态下的器件对周期性开关的紫外光也有很好的光响应稳定性和可重复性。

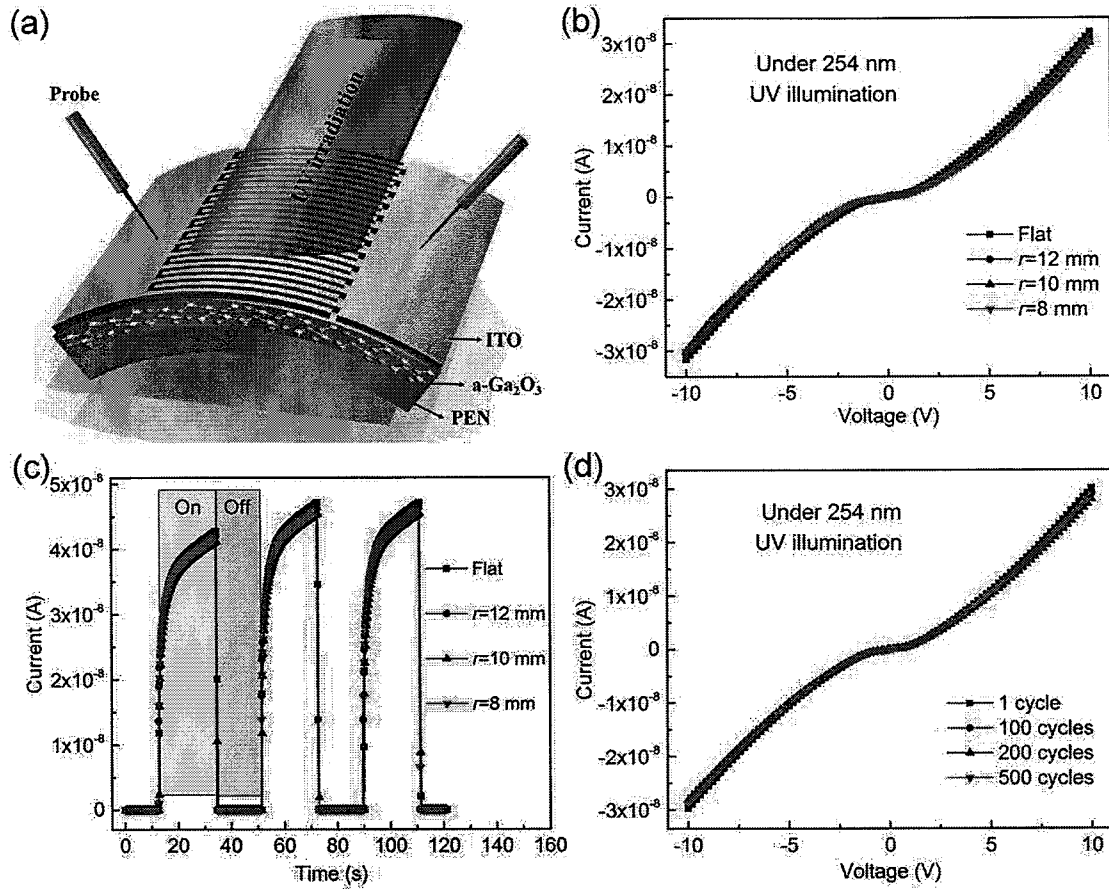


图 4.10 (a) 柔性 a-Ga₂O₃ 紫外探测器的弯曲测试示意图；(b) F1 器件在不同弯曲半径下的光电流-电压关系曲线；(c) F1 器件在不同弯曲状态下的时间依赖光响应曲线；(d) F1 器件在被弯曲 1、100、200 和 500 次后的光电流-电压曲线。

另外，我们采用多次手动弯曲器件的方法深入测试了柔性 a-Ga₂O₃ 紫外探测器的疲劳特性。具体测试方法为：将 F1 器件平放在图 4.9 所示的夹具上，移动右侧的螺杆使得柔性器件的弯曲半径为 8mm，然后反方向转动螺杆使得器件恢复至平坦状态，以此作为弯曲一次。手动反复操作，总共弯曲了 500 个循环，并分别在弯曲 1 次、100 次、200 次和 500 次后测试样品在弯曲半径为 8mm 时的光电流随电压的变化曲线。从图 4.10(d)所显示的疲劳测试结果来看，即便经受过 500 次的反复弯折，器件的光电流仍然没有明显退化，表明器件具有优异的鲁棒性。此外，我们对多次弯曲后器件的暗电流进行测试亦没有发现可观的暗电流变化。这表明非晶 Ga₂O₃ 薄膜性能是非常稳定的，这可能与无定形非晶结构的抗弯曲和抗拉伸特性有关。弯曲测试和疲劳测试的结果充分说明本章所研制的柔性 a-Ga₂O₃ 日盲紫外探测器具有优异的光响应稳定性，具有在柔性和透明电子学领域应用的前景。

4.4 小结

在本章中,我们采用低温磁控溅射的方法获得了非晶 Ga_2O_3 薄膜,并通过精确控制薄膜生长中氧流量改变了非晶薄膜中的氧空位浓度。并在含氧溅射的薄膜的基础上研制出了具有超快日盲紫外光响应特性的探测器。通过 XPS 能谱和能带结构的分析详细解释了溅射时氧流量对紫外探测器光响应性能和响应速度影响的机理。最后,基于低温的薄膜生长和器件制备工艺,我们获得了首个柔性 PEN 衬底上的 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 日盲紫外探测器。柔性器件与石英衬底上器件表现出了可比拟的光响应性能。另外,在弯曲情况和疲劳测试下,柔性器件的性能未发生任何退化,这说明了低温沉积方法为非晶 Ga_2O_3 紫外探测器向柔性可穿戴电子器件的发展提供了巨大可能。

第 5 章 基于非晶 Ga₂O₃ 的柔性 X 射线探测器研究

5.1 引言

高能辐照探测, 包括 X 射线和 γ 射线探测, 在工业和日常生活的众多领域中具有重要应用, 如可应用于医学成像、癌症治疗、工业无损检测、公共安全检测、物质微观结构分析等。此外, X 射线还可以起到星际导航的作用, 这最早是由美国科学家切斯特和贝特曼在 1981 年提出的^[115]。X 射线在上述各领域的应用中至关重要的环节是如何实现 X 射线信号的转换和收集, 其中, X 射线探测器便是一款可以将 X 射线光信号转换成电信号的器件。如第一章所述, 直接型 X 射线探测方式无需闪烁体的光转化过程, 表现出较高的量子效率和成像质量。目前常用的直接型 X 射线探测材料主要是非晶 Se、PbI₂、HgI₂ 和 CdTe 等包含重原子序数的中低带隙的半导体材料^[22, 23, 116]。然而, 目前的直接型 X 射线探测器主要是基于单晶半导体块材的, 样品制备的工艺窗口窄、成本昂贵, 且中低带隙材料的耐高压、耐辐照特性较差。另外, 块材的运用加大了整个器件的体积, 使其与目前火热的柔性电子学的兼容性很差。

柔性可穿戴电子学和柔性印刷技术的兴起及其巨大的应用前景催生了柔性探测器的研究。柔性探测器不仅轻便、成本低廉, 还适于在任何弯曲条件下进行探测。因此, 科研工作者们一直致力于研究一种柔性轻便的 X 射线探测器^[117-121]。在初始研究阶段, 对于传统的间接型 X 射线探测器, 非晶硅基光电二极管与闪烁体的结合体, 主要通过减薄整个器件的厚度来实现柔性^[117]。但在这种情况下, 如何平衡薄膜所受应力与薄膜质量是一个难题^[117]。之后, 有机光电材料的兴起为柔性 X 射线探测器的研究提供了一种新的思路。如意大利 B. Fraboni 教授课题组曾报道过基于有机单晶和有机薄膜的柔性 X 射线探测器^[121]。有机材料探测器具有成本低、工艺简单、机械性能好的优点, 然而在高能 X 射线辐照下有机材料的稳定性和可重复性仍有待提高, 这在极大程度上限制了柔性有机 X 射线探测器的商业化应用。

与此同时, X 射线探测材料的研究与开发也越来越广泛。新材料如有机物单晶^[122]、复合有机-无机钙钛矿材料^[123-128]、GaN^[129]和金刚石^[130]兴起并逐渐成为新

一代的 X 射线探测材料。目前, 复合有机-无机钙钛矿材料所制的探测器性能是比较突出的, 但 X 射线辐照会引起材料组分的变化进而导致器件性能的退化^[131]。此外, 目前多数 X 射线探测器是基于单晶或多晶材料, 较差的机械性能难以满足柔性需求。宽带隙氧化物 (如 ZnO、IGZO 和非晶氧化镓等) 具有优异的耐辐照特性且易于在低温下制备, 目前已经广泛用于研究各种柔性电子元器件, 如薄膜晶体管^[132]、场效应二极管^[86]和光电探测器^[10]等。虽然已经有关于 ZnO 基刚性 X 射线器的报道^[133, 134], 但目前还没有基于宽禁带氧化物的柔性 X 射线探测器的研究。而 α -Ga₂O₃ 材料优异的柔性兼容性和日盲紫外探测性能^[10], 表明 α -Ga₂O₃ 是一种潜在的可用于研究柔性 X 射线探测器的吸收层材料。

本章介绍了我们基于 α -Ga₂O₃ 薄膜开展的柔性 X 射线探测器的研究工作。其中, 柔性衬底采用 PEN 材料, α -Ga₂O₃ 薄膜是在低温下经射频磁控溅射生长的, 生长过程中采用了与第 4 章相似的微氧流量调控的方法来改变薄膜中的氧含量。与紫外探测器相同的是, 生长过程中的氧分压对最终器件的 X 射线响应性能也有较大的调控作用。低氧分压下的样品表现出更高的 X 射线光电流和较强的 PPC 现象。通过对禁带中缺陷能级的详细分析, 解释了薄膜中氧含量对器件性能影响的机理。本章的柔性 α -Ga₂O₃ 基 X 射线探测器不仅能承受连续长达数小时的高压和强辐射, 而且在弯曲和疲劳测试时仍然没有表现出任何退化, 表明我们的柔性 X 射线探测器具有优异的鲁棒性。

5.2 柔性非晶 Ga₂O₃ 基 X 射线探测器的研制

本章中柔性 PEN 衬底上 α -Ga₂O₃ 薄膜的制备工艺与第 4 章基本相同。所不同的是本章中溅射氧流量是通过真空腔体前的漏阀来调节, 并平衡腔内压强的数值来最终控制, 下文中提到的溅射氧分压指的是溅射开始前通入微量 O₂ 后, 腔体的稳定气压值。为了研究非晶薄膜中氧含量对器件 X 射线响应性能的影响, 本章中在不同氧分压下共溅射了五个样品, 分别为 0Pa (纯氩环境, 参照样品)、 1.0×10^{-3} Pa、 1.2×10^{-3} Pa、 1.4×10^{-3} Pa、 1.6×10^{-3} Pa, 这 5 个样品所对应的最终器件在下文中分别命名为 D0、D1、D2、D3 和 D4。其它溅射条件为: 背底气压为 3.0×10^{-4} Pa, 溅射气体 Ar 气流量为 10sccm, 溅射总压强为 0.4Pa, 溅射总时间为 30min。

本章中 X 射线探测器仍采用平面 MSM 结构。但为了获得更大的光电流和探测信号强度，本章中的器件结构加大了单个器件的叉指对数和器件的总面积。叉指电极宽度和间距仍为 5 μ m，电极长度仍为 300 μ m，但电极总对数增加至 75 对。另外，为了便于手动导电银胶引线，加大压焊掌的尺寸至宽 1mm、长 1.5mm，电极材料仍采用 100nm 的 ITO 薄膜。图 5.1(a)为制备完成后器件在光学显微镜下的图像。

5.3 柔性非晶 Ga₂O₃ 探测器的紫外响应特性

为了分析溅射氧分压对器件电传导性能的影响，我们测试了柔性 a-Ga₂O₃ 探测器的暗电流情况。图 5.1(b)为不同氧分压下的柔性器件在暗环境中的电流-电压关系曲线。测试结果表明，除了纯 Ar 气氛下的 D0 器件，其它几个器件在 10V 偏压下的暗电流都在皮安量级，暗电流得以抑制是保证器件获得高信噪比的重要前提。纯 Ar 气氛下薄膜内大量的氧空位等缺陷使得 D0 器件内存在导电通道，另外，在 ITO/a-Ga₂O₃ 界面处的势垒高度较低，使得 D0 器件的暗电流较高，在 10V 下便可以达到 0.4 μ A。此外，从器件 D1 至 D4，随着溅射过程中氧分压的增加，暗电流呈现减小的趋势，这是由于薄膜内的氧浓度及氧相关缺陷的改变影响了 ITO/a-Ga₂O₃ 界面处的肖特基势垒高度^[10]，这在上一章中已经详细分析过。

另外，为保证 a-Ga₂O₃ 探测器的质量没有问题，在进行 X 射线响应研究前，我们测试了不同氧分压下系列器件对紫外光的响应特性。图 5.1(c)给出的是所有器件在 10V 偏压下对 254nm 紫外光的时间依赖光响应的结果。所有柔性器件都表现出不错的响应可重复性和性能稳定性。另外，通过改变溅射时的氧分压，可使得器件的光电流在四个量级内发生变化。光电流的变化趋势与图 5.1(b)中的暗电流的变化趋势是一致的，也与上一章中改变溅射氧流量的结果是完全一致的，I-V 曲线随溅射氧分压的变化主要是归因于肖特基势垒高度的改变。另外，减小氧分压使得器件的 PPC 效应越来越显著，这是与薄膜样品中氧空位浓度的增加相关^[10, 135, 136]。为了进一步了解薄膜中氧空位的行为，我们采用能量低于 a-Ga₂O₃ 带隙 ($\sim 5.0\text{eV}$)^[10]的 365nm 紫外光作为光源，测试了器件对周期性紫外光的时间依赖电流曲线。图 5.1(d)的结果显示氧分压小的器件对 365nm 紫外光有明显的响应，这说明来自于带间局域态上的电子激发贡献出了较明显的光电流。另外，

从器件 D0 至 D4 逐渐增加溅射氧分压，器件对 365nm 紫外光的响应电流是逐渐减小的，这进一步表明非晶薄膜禁带中的缺陷能级的密度在减小。从探测器的 I-V 曲线和对紫外光的响应情况，可知柔性 PEN 衬底上的 a-Ga₂O₃ 探测器表现出正常的紫外探测器性能，说明柔性衬底上薄膜生长和器件制作过程是没有问题的。

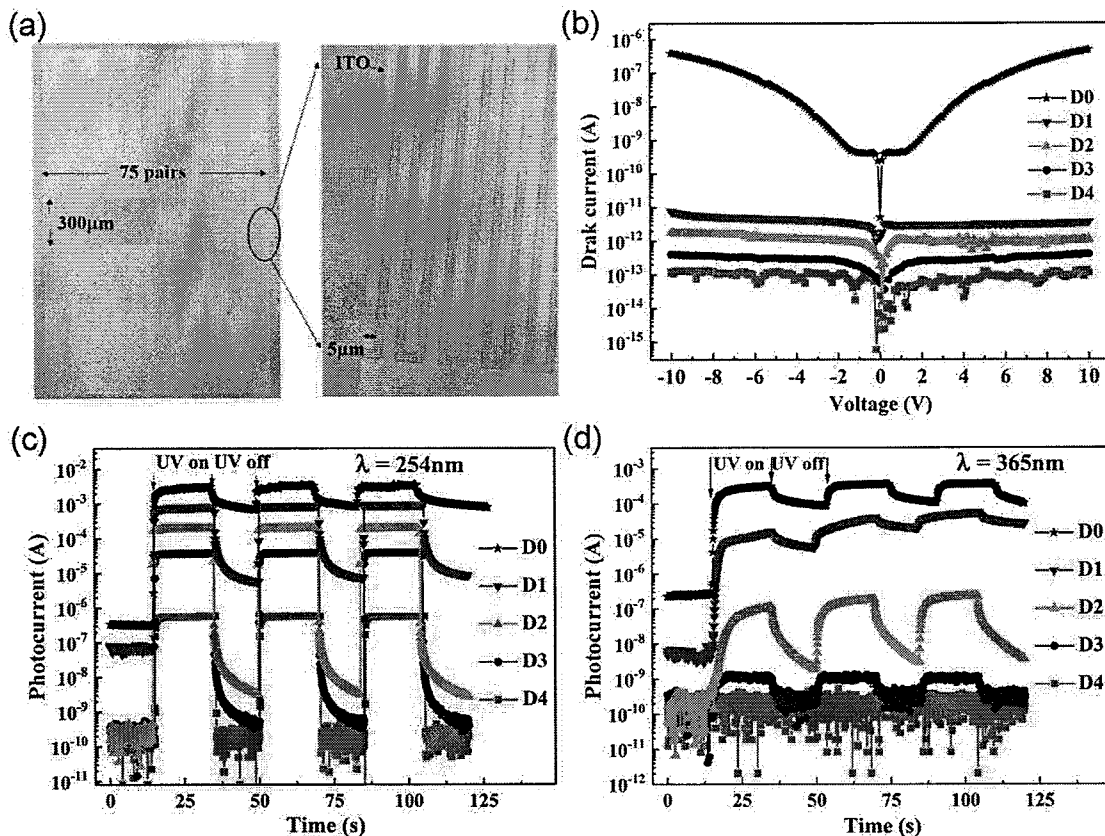


图 5.1 (a) PEN 上 MSM 结构器件的光学图像；(b) 柔性器件在暗环境中的 I-V 关系曲线；时间依赖的紫外光响应曲线；(c) 对周期性 254nm 紫外光，(d) 对周期性 365nm 紫外光。

5.4 柔性 a-Ga₂O₃ 探测器对 X 射线源的响应特性

本章的重点是研究柔性 a-Ga₂O₃ 探测器在高压 X 射线辐照下的行为，因此我们测试了不同氧分压下器件对 X 射线的光响应特性。X 射线源采用 XRD 设备中的 X 射线管工作在 40KV 时铜阳极发射的 K_α 射线。测试时采用 X 射线聚焦光正垂直入射配置，狭缝开至最大 (7mm)。图 5.2(a) 是器件在外加 10V 偏压下对周期性 X 射线源 (X 射线管电压为 40KV, X 射线管电流为 200mA) 的响应情况。X 射线源的开关是通过计算机软件控制 X 射线管出光口处的机械挡板来实现的。

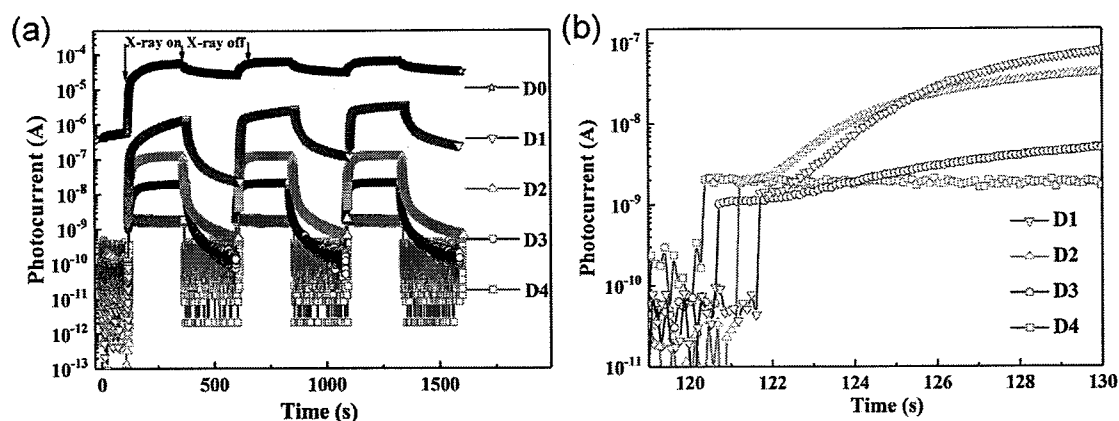


图 5.2 (a) 在外加 10V 电压下器件对周期性 X 射线的时间依赖响应情况；(b) 在初始打开 X 射线的瞬间，D1-D4 器件的光电流局部放大图。

当 X 射线源打开时，所有器件的电流急剧上升，这说明柔性 a-Ga₂O₃ 探测器对 X 射线有明显的探测能力和响应特性。另外，与对周期性紫外光响应(图 5.1(c)和图 5.1(d))的结果非常相似，所有器件都具有较好的 X 射线响应重复性。从 D4 逐渐减小氧分压至 D0，器件对 X 射线的光电流增加了 4 个量级，这是非常可观的信号增强。但由于薄膜中氧空位浓度的增加导致的器件响应速度的极大衰变也是研究中需要克服的一个重要问题。与 D0 至 D3 的器件不同是，当溅射氧分压过大时，不论是 X 射线源打开还是关闭的瞬间，D4 器件的响应上升沿和下降沿呈现陡直跳变情况，表明器件具有非常快的上升和下降速度。且在 X 射线照射下，D4 器件的光电流迅速饱和，但数值很小仅为 1nA~2nA。将打开 X 射线瞬间、D1 至 D4 四个器件的光电流随时间的曲线放大，得到如图 5.2(b)所示的结果。从图中可以清楚地观察到，其它器件在打开 X 射线源的光电流曲线也有 1nA~2nA 的陡直跳变。关于对 X 射线的响应电流中的瞬时超快部分，也有多个课题组进行研究和报道过。其中，法国的 Jean-Yves Duboz 在对 GaN 基 X 射线探测器进行研究时也发现了光电流中快速响应部分的存在，并证明了快速响应部分的电流值是随着 X 射线管功率的增加而增大的^[129]。Tobias Cramer 等人在研究 X 射线对柔性衬底上氧化物基的薄膜晶体管的辐照损伤进行研究时，发现在照射 X 射线后不论是暗电流还是器件的漏电流都从皮安量级增加至纳安量级，并证明这部分电流是来自于器件表面的空气电离^[137]。Davide Brivio 所在课题组在进行 X 射线探测研究时改变器件表面空气的体积，发现 X 射线下光电流的数值与空气体积呈现线性相关，进一步证明了空气电离的观点^[138]。另外，与 D4 器件不同的

是, 其它几个器件 (D0 至 D3) 的光电流在 $\sim 2\text{nA}$ 的快响应后仍然会缓慢增加至 10^{-8}A 甚至 10^{-6}A 的量级, 这种 X 射线下光电流缓慢爬坡的现象在之前的 GaN 基和金刚石 X 射线探测的研究中亦有报道^[129, 139]。多数研究者将这种行为归因于样品中缺陷捕获态的光响应, 但之前的研究中并没有相关策略来控制缺陷态的浓度来达到调控 X 射线光电流的目的。在我们本章的工作中, 图 5.2(a)的结果证明柔性 $\text{a-Ga}_2\text{O}_3$ 探测器在 X 射线下的光电流可以通过改变非晶薄膜溅射过程中的氧分压来调控, 这主要是由于氧分压可以影响薄膜中的氧空位浓度和 ITO/ $\text{a-Ga}_2\text{O}_3$ 间的势垒高度。

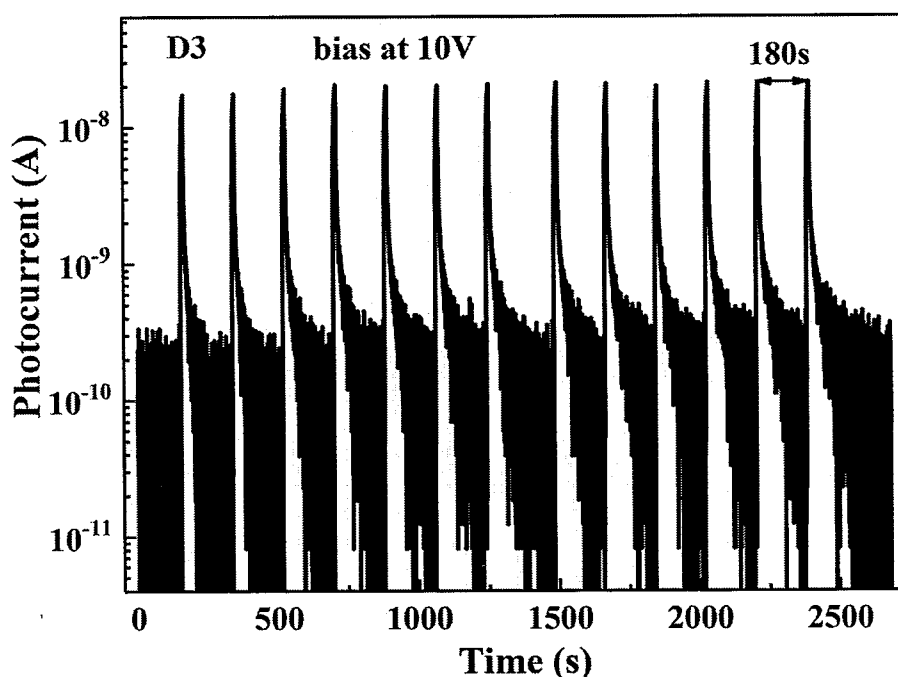


图 5.3 在 10V 偏压下 D3 器件对脉冲 X 射线源的光响应情况。

为进一步明确器件对脉冲 X 射线辐照的响应稳定性和跟随情况, 我们选用 D3 器件进行了连续 13 个 X 射线光照脉冲的测试。测试时 X 射线管的光电流为 200mA , 器件所加电压为 10V , X 射线脉冲的宽度为 10s , 脉冲之间的间隔时间为 180s , 测试结果如图 5.3 所示。由图可知, 在连续 13 个脉冲下器件的电流变化曲线基本保持一致, 说明该柔性 X 射线探测器具有很好的稳定性和可重复性。另外, D3 器件的持续光电导现象并不严重, 在关闭脉冲 X 射线源后器件的电流能够很快恢复至暗电流水平, 这说明了适量氧分压下的 $\text{a-Ga}_2\text{O}_3$ 柔性 X 射线探测器具有潜在应用价值。但是快速响应的获得是以削减光电流 (光信号) 强度为代价的, 这是我们下一步工作中需要改善的。三端结构探测器的研究曾证明给器件

施加脉冲栅压可明显抑制紫外探测器的持续光电导现象^[140, 141], 而 X 射线探测与紫外光探测的原理是相同的。因此, 在我们接下来的工作中可以考虑三端器件结构的探测器, 在保持较高的 X 射线光电流的同时来提高器件的响应速度。

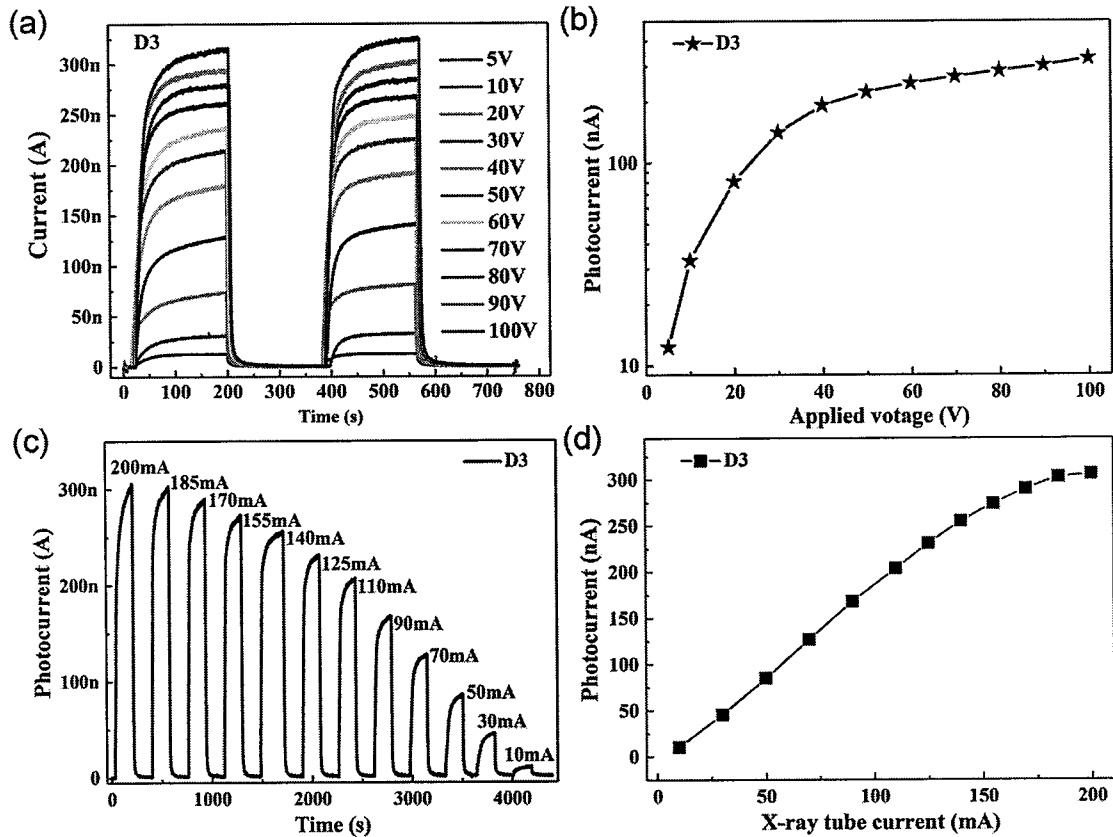


图 5.4 (a) D3 器件在不同外电压下的时间依赖光响应特性; (b) D3 器件的 X 射线光电流与器件外加电压关系; (c) 逐渐降低 X 射线管的电流, D3 器件在 100V 偏压下的时间依赖光响应特性; (d) D3 器件在 100V 偏压下的光电流与 X 射线管电流的关系曲线。

另外, 保持 X 射线管的功率不变 (40KV, 200mA), 改变施加在柔性 a-Ga₂O₃ 探测器两端的电压, 我们测试了 D3 探测器在不同外加电压下的时间依赖的光响应曲线, 测试结果展示在图 5.4(a)中。将探测器的外加电压从 5V 逐渐增加至 100V, 器件对 X 射线的响应特性仍然能保持稳定, 且随着外加电压的增加, X 射线下的光电流逐渐增加。图 5.4(b)是根据图 5.4(a)提取出来的 X 射线下器件的光电流随器件外加电压的变化关系曲线, 由此图可知: 当器件外加偏压低于 40V 时, 器件的光电流随着外加偏压的增加而急剧增大; 当外加偏压大于 40V 时, 随着外加电压的增大, 器件光电流的增加变得缓慢并逐渐趋于饱和。这是因为外加电压的增加会增强加在薄膜上的电场强度, 进而增加光生电子-空穴对的收集效率。但当外加电压过大时, 光生电子-空穴对几乎全部被收集, 所以继续加大电压时,

光电流不再增大而是呈现饱和状态。此外，需要明确的一点是，100V 的外电压并没有使得 D3 器件发生雪崩击穿，因此载流子倍增现象^[142]并不是 X 射线下光电流增大的主要原因。

为了测试柔性 a-Ga₂O₃ 探测器对 X 射线的响应灵敏度，我们逐渐降低 X 射线管电流，测试了 D3 器件在外加 100V 偏压下的光电流随时间的变化曲线，如图 5.4(c)所示，图 5.4(d)是根据图 5.4(c)中提取出来的器件的饱和光电流随 X 射线管电流的变化关系曲线。X 射线管电流对器件的光电流值影响明显，随着 X 射线管电流的减小器件的光电流几乎呈现线性的衰减。

另外，需要说明的是，以上对于 D3 器件的所有测试是连续进行的，总共花费了 5 个多小时。在这期间 D3 器件长时间工作在 100V 电压下，并暴露于高能 X 射线辐照下，但器件对 X 射线的光响应特性并没有发生退化。这充分说明本章所制的柔性 a-Ga₂O₃ X 射线探测器具有优异的耐高压和耐辐照特性。

5.5 a-Ga₂O₃ 探测器对 UV 和 X 射线辐照响应速度的分析

为了分析溅射氧分压对器件 X 射线光电流的影响机制，我们详细对比了 a-Ga₂O₃ 基的探测器对开启和关闭 254nm 紫外光和 X 射线的瞬态响应的结果（图 5.1(c)和图 5.2(a)）。根据之前的报道，广延指数关系非常适用于表征非晶材料，如非晶硅^[143]、非晶 IGZO^[136, 144]等中的瞬态响应过程。因此，在本节分析 a-Ga₂O₃ 对 254nm 光和 X-ray 的瞬态响应过程时采用的是广延指数关系拟合。广延关系的具体表达式为

$$I(t) = I_s + I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (5.1)$$

其中 $I(t)$ 为时间依赖的电流， I_s 指在光照下饱和态的光电流或者完全弛豫后的暗电流，需要视拟合的具体情况而定， I_0 是前因子， τ 指有效的时间常数， β 表示广延函数的指数因子。时间常数 τ 被定义为时间依赖的电流 $I(t)$ 变化到初始数值 $1/e$ 所需的时间。

图 5.5 是对 a-Ga₂O₃ 系列器件对 254nm 紫外光和 X 射线的时间依赖光电流曲线中第二个响应周期按公式(5.1)拟合的结果。由图可知，所有响应曲线的上升沿和下降沿都获得了较佳的拟合效果。表 5.1 汇总了 a-Ga₂O₃ 系列器件对 UV 和

X 射线瞬态光响应的拟合参数的值。由拟合结果可知，随着溅射氧分压的增加，器件 D0 至 D4 的光电流上升和暗电流弛豫过程的时间常数都呈现减小的趋势，说明器件的响应速度变快。这种响应速度的变化规律对 UV 光照和 X 射线辐照都是适用的。除此之外，无论是在 254nm UV 光照下还是在高能 X 射线辐照下，随着溅射氧分压的减小，拟合所得的 I_s 的数值呈现逐渐增大的趋势。对于响应下降沿电流的弛豫过程，有研究报道当 I_s/I_0 的数值足够小时，在 $I_s=0$ 的近似下可以得到精确的拟合结果^[144]。然而，在我们拟合的结果中，随着溅射氧分压的减小， I_s/I_0 的数值变得越来越大。D3 器件的暗电流弛豫过程中 I_s/I_0 的数值仅为 5%，而纯 Ar 气氛下的 D0 器件暗电流弛豫过程的 I_s/I_0 达到 50%。按照 Jiajun Luo 对非晶 IGZO 瞬时响应的分析^[144]，可知在 D0 样品中非本征掺杂缺陷引起的光生载流子与辐照光引起的带间跃迁的光生载流子的密度相当。通过详细对比器件对 254nm 紫外光和 X 射线的响应特性和时间参数，可知 a-Ga₂O₃ 对紫外和 X 射线探测机理是相同的。

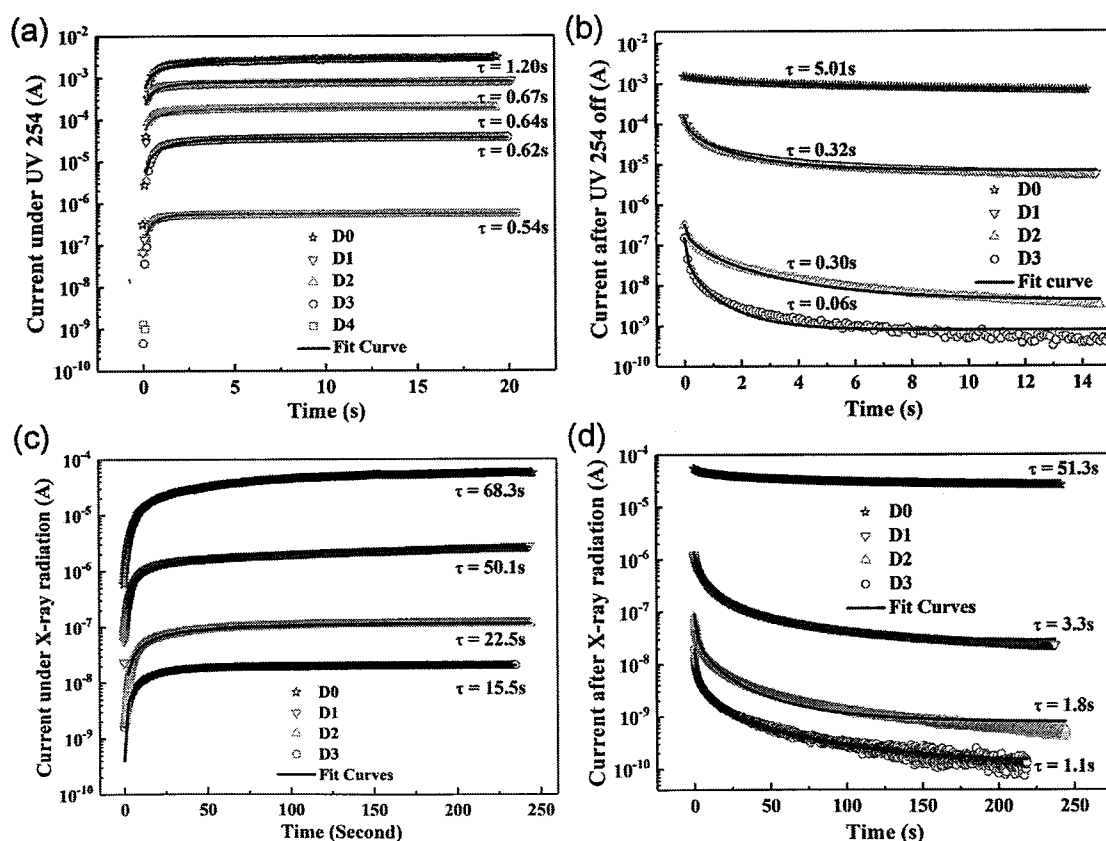


图 5.5 (a) 254nm 紫外光下光电流上升过程的拟合；(b) 关闭 254nm 紫外光后电流弛豫过程的拟合；(c) X 射线下光电流上升过程的拟合；(d) 关闭 X 射线后电流弛豫过程的拟合。

表 5.1 器件对 UV 和 X 射线瞬态响应的广延指数拟合参数汇总

器件	光源	光激发				暗电流弛豫			
		τ [s]	β	I_s [A]	I_0 [A]	τ [s]	β	I_s [A]	I_0 [A]
D0	UV	1.20	0.56	2.92×10^{-3}	-3.34×10^{-3}	5.01	0.64	5.38×10^{-4}	1.03×10^{-3}
	X-ray	68.3	0.74	6.10×10^{-5}	-6.26×10^{-5}	51.3	0.45	2.13×10^{-5}	3.64×10^{-5}
D1	UV	0.67	0.65	8.21×10^{-4}	-9.25×10^{-4}	0.32	0.51	6.71×10^{-6}	1.42×10^{-4}
	X-ray	50.1	0.67	2.65×10^{-6}	-2.52×10^{-6}	3.3	0.45	2.72×10^{-8}	1.36×10^{-6}
D2	UV	0.64	0.58	1.88×10^{-4}	-2.10×10^{-4}	0.30	0.50	4.04×10^{-9}	3.16×10^{-7}
	X-ray	22.5	0.65	1.15×10^{-7}	-1.27×10^{-7}	1.8	0.42	7.67×10^{-10}	8.97×10^{-8}
D3	UV	0.62	0.65	3.90×10^{-5}	-4.34×10^{-5}	0.06	0.44	7.82×10^{-10}	1.51×10^{-7}
	X-ray	15.5	0.80	2.03×10^{-8}	-1.99×10^{-8}	1.1	0.34	1.12×10^{-10}	1.97×10^{-8}
D4	UV	0.54	0.80	5.62×10^{-7}	-6.07×10^{-7}	—	—	—	—

5.6 溅射氧分压对探测器响应性能影响机理的分析

为了明确不同溅射氧分压下的 a-Ga₂O₃ 中氧相关缺陷的能级情况，我们测试了三个代表器件（D0、D3 和 D4）对 700nm 至 200nm 间的单色光的响应情况。为了排除 PPC 效应的影响，在此次测试时是从长波长方向开始的。由于光谱仪只能自动从短波向长波方向扫描，因此我们在手动的情况下测试了 700nm 至 200nm 之间的一些数据点，所绘的光电流随波长的变化曲线如图 5.6(a)所示。由图可以清楚的看到溅射氧分压对器件响应截止边的调控作用，这也与我们在第 4 章中的结果一致，所不同的是第 4 章中采用的是光谱仪从短波长向长波长的自动扫描，与第 4 章的结果相比，本章中由长至短的扫描方式更能反映器件响应峰值和截止边的真实情况。另外，即便是能量远小于 Ga₂O₃ 带隙的可见光都能激发电子跃迁并产生光电流，这对于纯 Ar 气氛下的 D0 器件更为明显，其在可见光下的光电流是很可观的。光响应谱的结果与 a-Ga₂O₃ 的光学透过谱的结果（透过谱显示 a-Ga₂O₃ 在可见光波段具有高透过性，且光学带隙在 5eV，参见图 4.1(b)）相悖，这种情况在关于非晶 IGZO 的研究中也曾被报道^[145]。这种现象是由非晶材料中高密度的价带带尾态引起的^[145]，是因非晶材料缺乏长程有序性而产生的本质特征^[146]。Jun Tae Jang 等曾报道在溅射沉积非晶 IGZO 过程中，小的氧气流

量可以造成严重的 PPC 效应和高密度的价带带尾态^[147]。在我们的样品中，能量低于带间的可见光也能引起光响应的现象确认了薄膜中连续带尾态的存在。

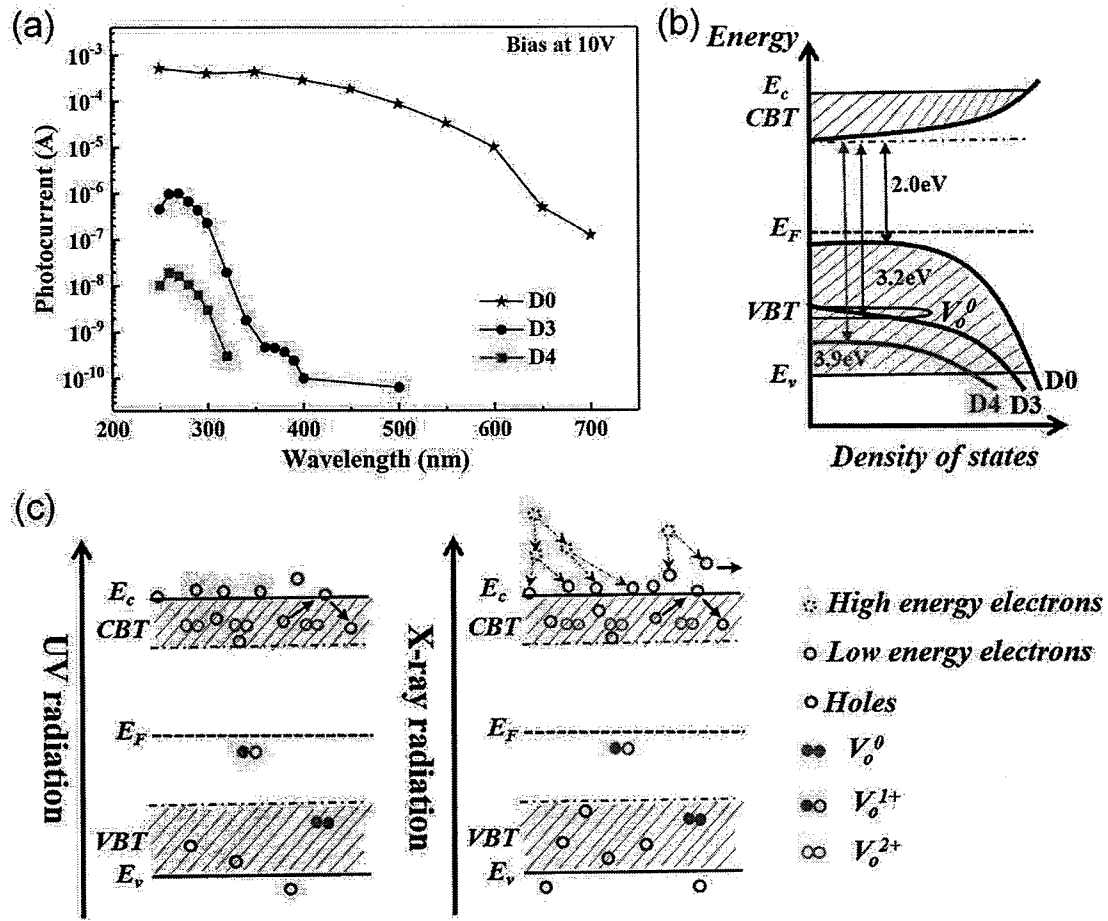


图 5.6 (a) 10V 偏压下器件的光电流与入射光波长的关系；(b) D0、D3 和 D4 的能带和带间态示意图；(c) 在紫外光和 X 射线辐照下薄膜内电子激发和氧空位离化过程的示意图。

基于以上分析，我们画出了图 5.6(b)的能带示意图，图中清晰显示了不同溅射氧分压下样品中的带间态情况。当溅射氧分压较低时，薄膜中含有更多的氧空位相关的缺陷态，价带顶的带尾态会向带内扩展。因此，器件的起始光响应边从 D4 的 320nm (~3.9eV) 处移动到 D0 的 600nm (~2.0eV) 处。带尾态的电子在入射光的激发下跃迁到导带，引起光电流。与此同时，V_O 缺陷被离化成+2 价的 V_O²⁺ 态，这一过程可以为导带贡献两个电子^[148]，进一步引起了光电流的增加。中性 V_O 一旦缺陷被电离成+2 价态，近邻的金属原子将不再束缚 V_O，促使 V_O²⁺ 缺陷态向高能端移动直至导带底的位置^[148]。因此，V_O²⁺ 在 a-Ga₂O₃ 中形成浅施主，这与位于深能级的电中性的 V_O 存在着很大的不同。氧空位的这种价态和能量的转变理论曾在对 a-IGZO^[148]和 a-HfO₂^[149]的研究工作中被提出。在实验中，ZnO 中

的 V_O^{2+} 缺陷态被证明是非故意掺杂 n 型导电性的来源^[150]。在对 Ga_2O_3 的缺陷研究中, 氧空位通常也被认为是本征材料的 n 型导电性的缘由。

基于以上实验结果和理论, 我们剖析了 a- Ga_2O_3 在紫外光和 X 射线辐照下电子跃迁和氧空位的离化过程, 为了更直观的理解, 可以参照图 5.6(c) 的示意图。在 UV 光照射下, 除却价带 (包括价带带尾态) 电子吸收入射光发生的带间跃迁外, 中性 V_O 缺陷态中的电子也被释放到导带并被离化成浅施主 V_O^{2+} 态。在光激发电流上升过程中, V_O^{2+} 态的形成和中和过程间的动态平衡致使光电流的缓慢饱和。在关闭辐照光后电流的弛豫过程中, 导带中的光生电子有两种湮灭途径^[136]: 电子-空穴对的复合和 V_O^{2+} 态的中和过程。其中, V_O^{2+} 态的中和过程需要克服约 0.97eV 的能量势垒^[151], 因此我们认为通过 V_O^{2+} 态中和的光电子湮灭过程最终决定了电流的弛豫时间和最终的稳态暗电流值。从图 5.5 的拟合结果和表 5.1 的汇总数据可以看出, 在 UV 254nm 光照后暗电流的弛豫时间常数从 D3 的 0.06s 上升至 D0 的 5.01s, 这表明在溅射氧分压较小的样品中光生载流子的湮灭速率较慢。当辐照光源是 X 射线时 (图 5.6(c) 右半栏), 尽管 X 射线的能量 (几十 KeV) 远远大于紫外光的能量, 但样品对 X 射线的吸收系数很小, 通常活性层只能吸收约 1% 的入射光子。在 高能 X 射线的辐照下, 样品中形成很多高能电子。如果这些高能电子位于样品表面下几纳米的范围内, 高能电子就能从样品表面逃逸出来进而引发样品表层的空气电离^[138]。在同时, 电子的逃逸过程将引起样品表面的光化学反应, 这将改变样品表层的化学配比并引发氧空位的产生^[152]。由于 X 射线具有很好的穿透性, 大部分高能电子存在于整个有源层内。这些电子就会与他们周围的原子相互作用, 并将多余的能量转移到周围原子上, 进而促使新的电子-空穴对的产生, 光生载流子的产生就类似于级联效应, 这就弥补了吸收层对 X 射线吸收效率低的不足。在探测 X 射线诱导的光生载流子时非常重要的一点是, 光生载流子需要具有较小的湮灭速率。在本章中的 a- Ga_2O_3 系列器件中, V_O 缺陷态的存在保证了这一前提条件, V_O 态不仅使得光生载流子具有较长的寿命, 也降低了 ITO/a- Ga_2O_3 的接触势垒, 增大了价带带尾态的密度。所有这些 V_O 态相关的效应都有助于增加 X 射线辐照下器件探测到的光电流值。

5.7 柔性 a-Ga₂O₃ X 射线探测器的弯曲和疲劳测试

为了检验本章研制的柔性 a-Ga₂O₃ X 射线探测器在柔性电子器件和便携式设备中应用的可行性，我们测试了 PEN 衬底上柔性探测器在不同弯曲情况和不同弯曲次数后的光响应性能。柔性测试选用的是 D2 器件，采用自制的柔性样品夹具进行样品的弯曲，并采用银胶引线测试，器件在弯曲情况下测试的原位相片可参见图 5.7(a)。弯曲半径 r 的计算可根据柔性器件的长度 l 和弦长 d 计算出来，而弦长 d 可根据螺旋测微器的数值读出。

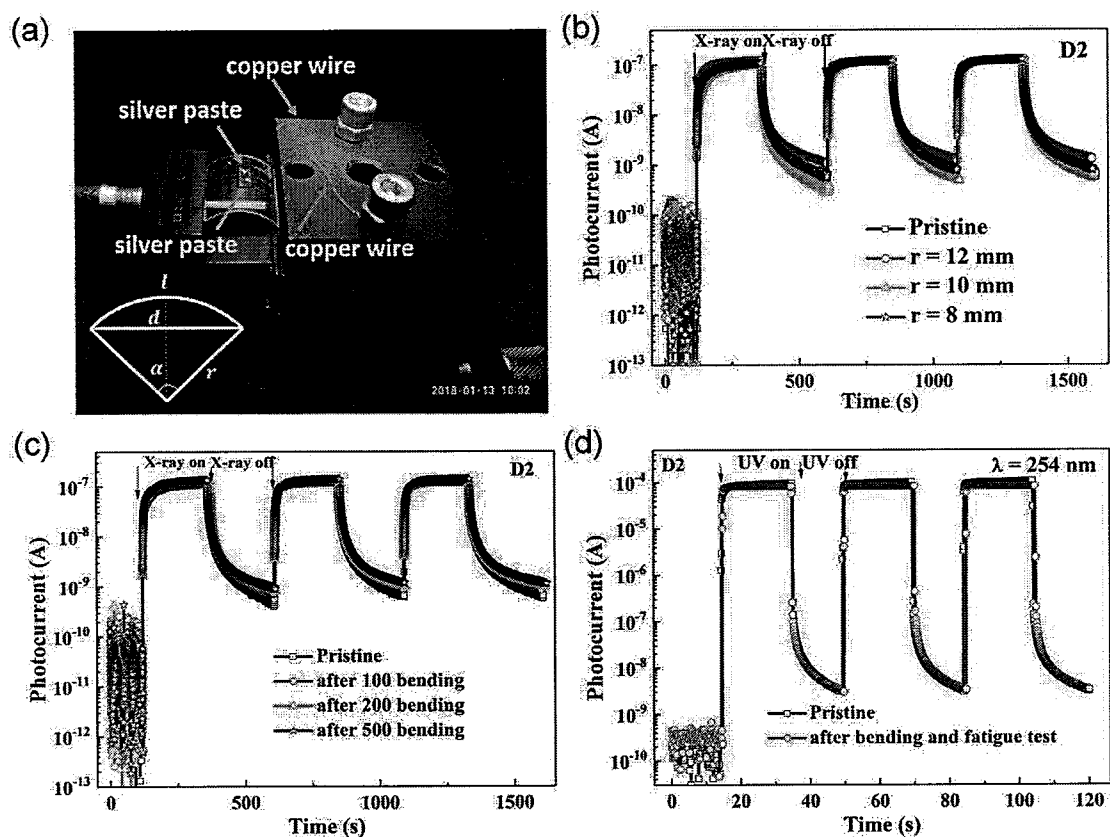


图 5.7 (a) D2 器件进行弯曲测试时的原位图像；(b) 不同弯曲半径下 D2 器件对 X 射线的时间依赖光响应；(c) 弯曲半径为 8mm 时，D2 器件疲劳测试下的 X 射线响应特性；(d) D2 器件初始和疲劳测试后在平坦状态时对 254nm 紫外光的时间依赖光响应曲线。

图 5.7(b) 为 D2 器件在不同弯曲状态时在周期性的 X 射线辐照下的电流随时间的演化曲线。由图可见，在不同的弯曲半径下器件的性能与在初始平坦状态下保持基本一致。多次弯曲 D2 器件至曲率半径 $r=8\text{mm}$ ，并在弯曲了 100、200 和 500 次数后测试器件在周期性 X 射线下的光电流曲线，图 5.7(c) 的疲劳测试结果显示对柔性 a-Ga₂O₃ 探测器弯曲 500 次后，其对 X 射线辐照的响应特性仍没有任

何退化，证明了器件的鲁棒性，这与第 4 章中柔性器件对 UV 光的响应性能是一致的。另外，我们比较了 D2 器件在初始平坦状态时和在经过所有弯曲、疲劳测试并恢复至平坦态后对周期性的 254nm 紫外光照的时间依赖光响应曲线，结果如图 5.7(d)所示。由图可知，柔性 a-Ga₂O₃ 探测器在长时间且多次的弯曲过后对 254nm 紫外光的响应性能仍然与初始时刻基本一致。以上所有测试进一步证明了柔性 a-Ga₂O₃ 探测器的鲁棒性，能够经受长时间和多次弯曲，器件性能的稳定性也从侧面证明了非晶 Ga₂O₃ 薄膜的耐辐照特性。

5.8 结论

在本章中，我们研究了基于不同溅射氧分压的 a-Ga₂O₃ 柔性 X 射线探测器的基本性能。通过与器件的 UV 光响应性能对比，发现 a-Ga₂O₃ 对高能 X 射线和对 UV 光的响应具有相似的结果：低氧分压下的 a-Ga₂O₃ 探测器具有较高的响应信号，但伴随着较慢的响应时间。数小时的高能 X 射线辐照下，器件性能无任何退化，说明了柔性 a-Ga₂O₃ 器件的耐辐照特性。通过对瞬时响应谱的拟合、紫外光响应谱的测试、能带中价带顶带尾态和 V_O 在辐照光下的转变机制分析，验证了氧分压对 a-Ga₂O₃ 探测器响应特性的影响。最后，我们测试了柔性 a-Ga₂O₃ 探测器的弯曲特性，进一步证明了器件的鲁棒性。

第 6 章 总结

本论文以射频磁控溅射系统低温生长的 Ga_2O_3 薄膜为基础,并结合微纳加工工艺,对 Ga_2O_3 基光电探测器开展了系统性的研究工作,主要包括对薄膜生长方法的优化、器件性能的调控和器件物理的探究。本论文的主要工作大致可以划分为三个部分:

- (1) 表面等离子激元效应增强的 Ga_2O_3 日盲紫外探测器;
- (2) 非晶 Ga_2O_3 基快速响应的刚性和柔性日盲紫外探测器;
- (3) 基于非晶 Ga_2O_3 薄膜的柔性 X 射线探测器。

在第一部分中,我们介绍了金属 Ga 和 Al 纳米阵列修饰的 Ga_2O_3 日盲紫外探测器,基于金属粒子/ Ga_2O_3 薄膜在入射光的诱导下发生的表面等离子共振效应,元器件对日盲紫外光的响应性能得到了极大的提升。其中,在研制金属 Ga 纳米球修饰的探测器时,我们采用高温退火处理 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ga}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 叠层薄膜的方法获得了 $\text{Ga}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜,最后采用常规的光刻工艺在复合薄膜上制成了日盲紫外探测器。通过调控预沉积金属 Ga 层的厚度,我们获得了光响应增益可调的日盲探测元器件。对于金属 Al 纳米粒子修饰的器件,为避免金属 Al 粒子的脱落,我们按照低温溅射 Ga_2O_3 、光刻及电极制备、热蒸发非连续 Al 膜的方法在器件表面成功获得了大面积均匀分布的 Al 纳米粒子,表面等离子激元效应的引入使得器件对日盲紫外光的响应性能增加了一个量级。

在第二部分的工作中,我们在磁控溅射时采用独创的微氧流量调控的方法,制备了一系列不同氧含量(氧空位浓度)的 a- Ga_2O_3 薄膜。对于刚性衬底上的器件,我们详细研究了溅射氧流量对紫外探测器光响应性能(暗电流、光电流、光响应度和光响应速度等)的影响,并获得如下结论:从 0 增加溅射氧流量至 0.14sccm,器件的暗电流降低 6 个量级,光电流减小 3 个量级,但下降沿响应时间从秒提升至微秒量级。通过对样品的 XPS 能谱、器件暗电流和响应时间的详细分析,对溅射氧流量调控薄膜中氧空位浓度和器件接触势垒高度的机理进行了深入解释。柔性 PEN 衬底上的器件表现出与刚性器件完全相当的性能,且弯曲测试和疲劳测试下器件性能未出现任何退化,证明了 a- Ga_2O_3 探测器在柔性便携式器件中应用的可能性。

在第三部分中,我们采用 a-Ga₂O₃ 薄膜的室温沉积工艺和微氧气氛调控技术,在柔性 PEN 衬底上制备了不同溅射氧分压下的 a-Ga₂O₃ 探测器。通过测试柔性器件在紫外光和 X 射线辐照下的光响应性能,我们验证了溅射氧分压对 a-Ga₂O₃ 探测器响应性能的调控作用,并发现溅射氧分压对器件的 X 射线响应性能的影响机理与对紫外光响应的影 响是相似的。通过器件的光响应谱测试和对辐照光响应时间的分析,我们利用价带带尾态理论和辐照光下氧空位的价态转化过程,合理解释了溅射氧分压对器件的(紫外和 X 射线)响应性能的影响机制。此外,高压下的长时间高能 X 射线辐照测试证明了 a-Ga₂O₃ 薄膜的耐高压和耐辐照特性;不同曲率半径下的弯曲测试和多次弯曲后的疲劳测试充分证明了柔性 a-Ga₂O₃ 探测器良好的机械性能。