



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

硕士学位论文

氧化镓晶体的掺杂与电学性能调控研究

作者姓名: 周 威

指导教师: 夏长泰 研究员

中国科学院上海光学精密机械研究所

学位类别: 工学硕士

学科专业: 材料学

培养单位: 中国科学院上海光学精密机械研究所

2018 年 6 月

Research on controlling the conductivity
of β -Ga₂O₃ by doping

A Thesis Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Master of Science in Engineering
in Material Science

By
Wei Zhou
Advisor: Professor Xia Changtai

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese
Academy of Sciences

June, 2018

中国科学院上海光学精密机械研究所

硕士学位论文

论文题目 氧化镓晶体的掺杂与电学性能调控研究

专 业 材料学

研究生姓名 周威

导师姓名 夏长泰 研究员

研究生入学时间 2015 年 9 月

2018 年 6 月

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：所呈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：周威
日期：2018.6.12

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：周威
日期：2018.6.12

导师签名：夏长泰
日期：2018.6.12

摘要

氧化镓 ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) 是一种新型直接带隙宽禁带半导体材料, 具有禁带宽度大 (4.9 eV), 击穿场强高 (8 MV/cm), 可用熔体法直接生长大尺寸单晶等优点。近年来, 氧化镓开始在功率电子器件及深紫外光电子器件领域展示出巨大的应用前景, 已成为科学研究的热点方向之一。

作为半导体材料, 电学性能调控是材料性能研究的关键分支, 目前氧化镓 n 型载流子的掺杂调控方案仍然有一定的局限性。针对这一问题, 本文结合前期研究成果, 在理论计算的基础上, 选取高价 Nb 和 Ta 离子进行掺杂, 探索氧化镓 n 型导电性新型调控方案, 并研究了掺杂对氧化镓单晶性能的影响。主要研究内容包括以下几个方面:

1. 采用光学浮区法生长了高质量纯 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶, 晶体双晶摇摆曲线半高宽只有 83 弧秒。经过精细抛光, 晶体表面粗糙度 (RMS) 仅为 0.15 nm。
2. 采用光学浮区法生长了不同掺杂浓度的 Nb: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶, 研究了掺杂对晶体电学性能的影响, 结果显示晶体的电阻率随着掺杂浓度的增加而降低, 由 $3.6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 $5.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度随掺杂浓度的升高而升高, 从 $9.55 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 增加到 $1.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 表明 Nb 可以作为一种有效的 n 型掺杂元素来调控 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的电学性能。测试分析了 Nb: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的透射光谱, 发现由于载流子浓度的变化导致晶体在红外区的透过率随着掺杂浓度的升高而降低。
3. 通过荧光光谱、深能级瞬态谱以及热释光研究了 Nb: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的缺陷特性。发现荧光光谱中的蓝色发光随着 Nb 掺杂浓度的升高而降低, 这是由于载流子浓度的升高导致晶体内 V_O 的形成能增大, V_O 和 $\text{V}_\text{O}-\text{V}_\text{Ga}$ 的浓度减小, 导致蓝色荧光的发射强度减弱。深能级瞬态谱 (DLTS) 测试发现了一个距导带底 0.70 eV 的深能级缺陷, 认为它是氧空位导致的深能级缺陷, 其浓度为 $5.59 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, 热释光测试也证实了该缺陷。
4. 使用光学浮区法生长了不同掺杂浓度的 Ta: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶, 并测试研究了晶体的电学性能和光学性能。结果显示 Ta: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的载流子浓度随掺杂浓度

的升高而升高，而迁移率由于电离散射的增强而降低。透射光谱显示由于载流子浓度的升高导致 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶在红外区的透过率降低。深能级瞬态谱 (DLTS)测试发现一个与 Nb: β -Ga₂O₃ 类似的激活能为 0.73 eV 深能级缺陷，其浓度为 $3.67 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。拉曼光谱测试发现 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶位于 770 cm^{-1} 附近的拉曼峰强度几乎为零，位于 $310\text{-}480 \text{ cm}^{-1}$ 附近的拉曼峰相比于未掺杂晶体略有增强，推测 Ta 可能主要进入了[GaO₆]八面体。

关键词： β -Ga₂O₃，Nb: β -Ga₂O₃，Ta: β -Ga₂O₃，光学浮区法

Abstract

Gallium oxide (β -Ga₂O₃) crystal is a new direct-band-gap semiconductor material. It has a bandgap of ~ 4.9 eV, a high breakdown field of ~ 8 MV/cm, and can be grown in bulk form from melt. In recent years, it has showed great prospects in the field of Ga₂O₃-based electronic devices and deep ultraviolet optoelectronic devices, and gallium oxide has become one of hot topics in scientific research.

In most application fields, the electrical properties of Ga₂O₃ substrates are of critical importance. In this thesis, Nb and Ta are chosen to explore novel n-type conductivity based on previous research and theoretical calculations. The main conclusions are as follow:

1. High-quality β -Ga₂O₃ single crystal was grown by the optical floating zone method. The rocking curve showed that half-width is only 83 arc sec. And the surface roughness of the crystal is only 0.15 nm after fine polishing.

2. β -Ga₂O₃ single crystals with different Nb doping concentrations were grown by the optical floating zone method. The electrical properties of the crystals were studied. The results showed that the electrical resistivity can be varied from $3.6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ to $5.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ by increasing the Nb doping concentration, and the related free carrier concentration increase from $9.55 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ to $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. It is evident that Nb can be an effective n-type dopant. The transmission spectrum of Nb: β -Ga₂O₃ was measured. The transmittance of Nb-doped β -Ga₂O₃ crystals in the infrared region (IR) region diminishes with the increasing Nb concentration.

3. The defects of Nb: β -Ga₂O₃ crystals were studied by photoluminescence spectra, thermoluminescence spectra and deep level transient spectroscopy. The blue photoluminescence decreases with the increasing Nb concentration, because the increase of carrier concentration leads to the formation of V_O increases. Therefore, the concentration of V_O and V_O-V_{Ga} decrease and blue emission decreases. The Deep level transient spectroscopy (DLTS) measurement was performed and a defect state was

detected at $E_C-0.70$ eV, which should be oxygen vacancies, and the concentration is $5.59 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. And the defect was detected by thermoluminescence spectra.

4. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals with different Ta doping concentrations were grown by optical floating zone method, and the electrical and optical properties were studied. The carrier concentration in Ta: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals increase with the increasing doping concentration, and the mobility decreases due to ionization scattering. The transmittance of Ta: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystals in the IR region decreases with the increasing Ta concentration. Like Nb-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystals, a defect state was detected at $E_C-0.73$ by DLTS and the concentration was $3.67 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. In the Raman spectra the intensity of the Raman peak at 770 cm^{-1} is almost zero due to Ta doping, and 310-480 Raman peaks increased. It suggests that Ta is easier to substitute Ga in $[\text{GaO}_6]$ octahedron according to the Raman characteristics of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Key Words: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, Nb: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, Ta: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, optical floating zone method

插图索引

图 1.1 不同结构氧化镓之间的转化关系.....	2
图 1.2 β -Ga ₂ O ₃ 晶体结构示意图.....	3
图 1.3 浮区法生长晶体原理图.....	4
图 1.4 导模(EFG)法生长晶体原理图.....	4
图 1.5 导模法(EFG)生长的大尺寸 β -Ga ₂ O ₃ 单晶.....	5
图 1.6 提拉法生长晶体原理图.....	6
图 1.7 不同半导体材料的击穿场强和导通电阻.....	7
图 1.8 场板结构的 β -Ga ₂ O ₃ 基 MOSFET 结构原理图.....	8
图 1.9 氧化镓衬底紫外探测器.....	11
图 1.10 W,Mo,Re 和 Nb 替代 Ga 的形成能示意图.....	12
图 2.1 光学浮区炉的外部及内部照片.....	14
图 2.2 金刚石线切割机.....	17
图 2.3 四方规则样品范德堡法测试的示意图.....	21
图 3.1 纯 β -Ga ₂ O ₃ 单晶照片.....	23
图 3.2 β -Ga ₂ O ₃ 单晶 (100) 面的双晶摇摆曲线.....	24
图 3.3 β -Ga ₂ O ₃ 晶体中的坑状缺陷.....	25
图 3.4 β -Ga ₂ O ₃ 单晶(100)面表面 AFM 图像.....	26
图 4.1 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 单晶照片.....	27
图 4.2 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 晶体粉末 XRD 图谱.....	28
图 4.3 0.1 mol%的 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 晶体(100)面双晶摇摆曲线.....	29
图 4.4 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的电阻率和载流子浓度随掺杂浓度的变化图.....	29
图 4.5 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的电子迁移率随载流子浓度变化图.....	30
图 4.6 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 单晶中 Nb 的实际浓度与原料中 Nb 掺杂浓度的关系图.....	31
图 4.7 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 和纯 β -Ga ₂ O ₃ 单晶的透射光谱.....	32
图 4.8 不同掺杂浓度的 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 单晶在吸收边附近的透射光谱.....	32

图 4.9 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 和未掺杂 β -Ga ₂ O ₃ 荧光光谱.....	34
图 4.10 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 肖特基结示意图.....	35
图 4.11 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 肖特基二极管 I-V 特性曲线.....	36
图 4.12 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 的深能级瞬态谱测试结果.....	36
图 4.13 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 单晶热释光辉光曲线.....	37
图 5.1 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 晶体照片.....	39
图 5.2 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 晶体粉末 XRD 图谱.....	40
图 5.3 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的载流子浓度和迁移率随掺杂浓度的变化关系.....	41
图 5.4 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 肖特基二极管 I-V 特性曲线.....	42
图 5.5 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 的深能级瞬态谱测试结果.....	42
图 5.6 不同掺杂浓度的 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 和纯 β -Ga ₂ O ₃ 单晶的透射光谱.....	43
图 5.7 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 的荧光发射谱.....	44
图 5.8 不同掺杂的 β -Ga ₂ O ₃ 的拉曼光谱.....	44

表格索引

表 1.1 β -Ga₂O₃ 单晶的物理特性.....3

表 1.2 β -Ga₂O₃ 及主要半导体的材料性质.....8

表 1.3 第三代功率半导体的全球市场调查.....9

表 1.4 氧化镓深紫外探测器性能.....10

表 1.5 Ga 和掺杂元素的离子半径.....12

表 4.1 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶荧光光谱高斯拟合数据.....33

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 β -Ga ₂ O ₃ 材料的性质	2
1.2.1 β -Ga ₂ O ₃ 的结构	2
1.2.2 β -Ga ₂ O ₃ 的基本性质	3
1.2.3 β -Ga ₂ O ₃ 单晶的生长方法	3
1.3 氧化镓在功率器件的应用	7
1.4 氧化镓在深紫外探测器的应用	10
1.5 本课题的提出与研究内容	11
第 2 章 晶体的制备与表征方法	14
2.1 β -Ga ₂ O ₃ 单晶的生长	14
2.1.1 光学浮区法概述	14
2.1.2 β -Ga ₂ O ₃ 单晶的生长工艺	15
2.2 样品的制备	17
2.2.1 晶体切割	17
2.2.2 晶体抛光	17
2.3 晶体的表征方法	18
2.3.1 晶体物化性能表征	18
2.3.2 晶体光谱性能表征	19
2.3.3 晶体电学性能表征	20
第 3 章 纯 β -Ga ₂ O ₃ 单晶的生长及性能研究	23
3.1 纯 β -Ga ₂ O ₃ 单晶的生长	23
3.2 X 射线双晶摇摆曲线	23
3.3 晶体缺陷观察	24
3.4 晶体表面平整度测试	25
3.5 本章小结	26

第 4 章 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的性能研究	27
4.1 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 晶体的生长	27
4.2 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 的 X 射线衍射分析	28
4.3 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的电学性能	29
4.4 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的透射光谱	31
4.5 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 的荧光光谱	33
4.6 Nb: β -Ga ₂ O ₃ 的深能级缺陷分析	35
4.7 本章小结	37
第 5 章 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的性能研究	39
5.1 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 晶体的生长	39
5.2 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 的物相分析	40
5.3 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的电学性能	40
5.4 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 的 DLTS 测试分析	41
5.5 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的透射光谱	42
5.6 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 的荧光光谱	43
5.7 Ta: β -Ga ₂ O ₃ 的拉曼光谱	44
5.8 本章小结	45
第 6 章 总结与展望	47
6.2 主要结论	47
6.2 主要创新点	48
6.3 对后续工作的建议	48
参考文献	51
致谢	57
作者简历及在攻读硕士学位期间发表的学术论文与研究成果	59

第 1 章 绪论

1.1 概述

半导体是一种导电性介于导体与绝缘体之间的材料,是用来制作晶体管、集成电路、电力电子器件和光电子器件的重要基础材料^[1]。随着科技的发展,半导体的应用领域越来越广泛,对材料的性质和功能也有了更高的要求,发展出了多种不同种类的半导体材料。

第一代半导体是元素半导体,典型材料是硅(Si)和锗(Ge)。在 20 世纪 50 年代,锗在半导体中占主导地位,但由于其耐高温和抗辐射性能较差后来逐渐被硅所取代,硅基半导体的发展促成了以集成电路为核心的微电子工业的发展和整个 IT 产业的飞跃^[2]。20 世纪 90 年代以来,以砷化镓(GaAs)、磷化铟(InP)为代表的第二代半导体材料开始崭露头角。该类半导体材料是制作高性能微波、毫米波器件及发光器件的优良材料,广泛应用于移动通讯、光通讯、导航等领域^[3]。随着技术的不断发展,对适应高频、大功率、耐高温、抗辐照等特殊环境工作的高性能电子器件的需求日益迫切,而传统半导体已经无法达到要求,近年来,第三代半导体材料正凭借其优越的性能得到了大力发展。第三代半导体材料主要包括碳化硅(SiC)、氮化镓(GaN)等,又被称为宽禁带半导体,具有高热导率、高击穿场强、高饱和电子漂移速率等优点,在新型照明、显示、航空和国防领域具有重要的应用^[4]。

与传统的宽禁带半导体(例如 GaN、SiC 和 ZnO)相比,氧化镓(Ga_2O_3)具有更高的禁带宽度,达到了 4.8 eV ^[5]。氧化镓基功率器件具有更高的击穿场强和更低的导通电阻,转化效率高,因而在高压电力电子器件领域具有极大的应用潜力;氧化镓对应的吸收截止边为 $240\sim 280\text{ nm}$ ^[5],位于日盲紫外波段,而且氧化镓在中紫外到可见光区域有着良好的透过率,因此在日盲紫外探测领域有着重要的应用前景。近年来,氧化镓单晶的熔体法生长也得到了大力发展,晶体的质量和尺寸不断提高,大大降低了材料的生产成本,为未来氧化镓基器件的产业化铺平了道路。目前,氧化镓得到了越来越多的关注。

1.2 β -Ga₂O₃ 材料的性质

1.2.1 β -Ga₂O₃ 的结构

氧化镓共有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 五种不同类型的结晶形态，其相互转换关系如图 1.1 所示，其中单斜晶系的 β -Ga₂O₃ 结构具有最好的稳定性^[6]。当温度超过 900 °C 时，只有 β 相能稳定存在，因此，采用熔体法生长的氧化镓晶体都是 β 相的。

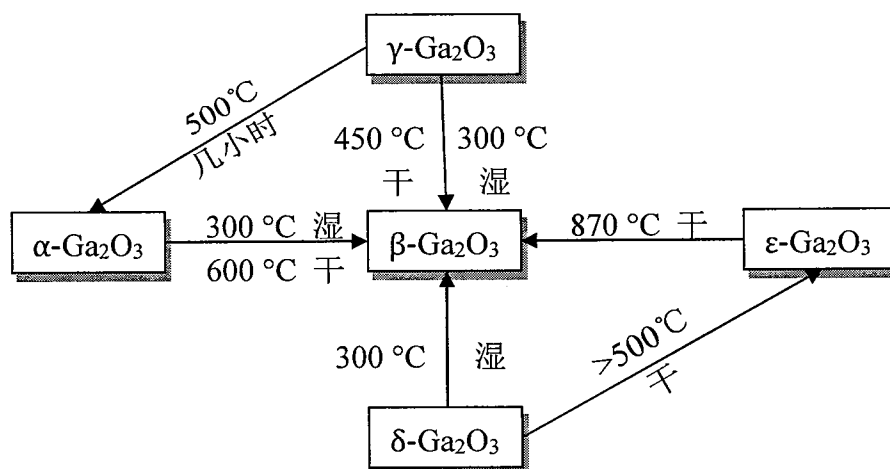
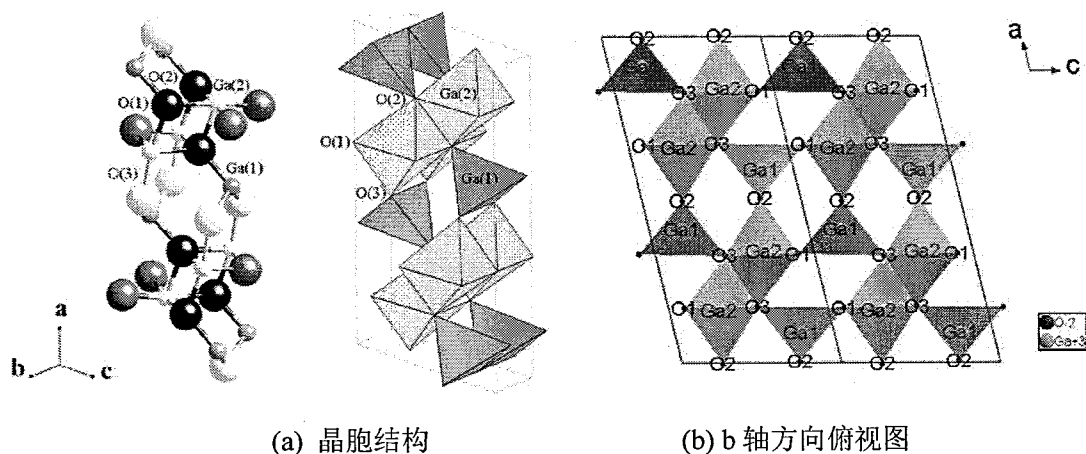


图 1.1 不同结构氧化镓之间的转化关系

Figure 1.1 Relationship of different Ga₂O₃ structures

β -Ga₂O₃属于单斜晶系结构(C2/m)，其晶胞参数为 $a=12.23 \text{ \AA}$ ， $b=3.04 \text{ \AA}$ ， $c=5.80 \text{ \AA}$ ， $\beta=103.7^\circ$ ^[7]。 β -Ga₂O₃的晶体结构如图1.2所示，仔细观察图1.2(a)可以发现，虽然 β -Ga₂O₃只是由镓、氧两种离子组成，但是在单位晶胞内有两个不同的Ga离子和三个不同的O离子。氧离子以扭曲的立方密堆积方式排列，Ga_I³⁺被氧离子构成的扭曲四面体包围，Ga_{II}³⁺被氧离子构成的高度扭曲的八面体包围，而且每个O_I²⁻位于两个八面体和一个四面体的角上，每个O_{II}²⁻位于一个八面体和两个四面体的角上，每个O_{III}²⁻位于三个八面体和一个四面体的角上。整个晶体的结构可以看成由两个共棱的八面体和两个四面体结构组成，其中[GaO₆]八面体构成的双链沿b轴方向排列，链间以[GaO₄]四面体相连接，进而形成“金红石带”结构^[8]（如图1.2(b)所示），该结构有利于载流子的自由移动。

图 1.2 β -Ga₂O₃ 晶体结构示意图Figure 1.2 β -Ga₂O₃ crystal structure

1.2.2 β -Ga₂O₃ 的基本性质

β -Ga₂O₃ 晶体一般是无色透明的，随着载流子浓度的升高会略带淡蓝色，并具有一定的导电性。它的禁带宽度约为 4.8 eV，吸收截止边位于 260 nm 左右，从紫外到可见光区域的透过率可以达到 80%以上^[9]。 β -Ga₂O₃ 单晶比较容易解理，硬度为 5~6 左右，机械强度高，并且耐高温。氧化镓具有良好的化学稳定性，常温下不容易被酸碱腐蚀。表 1.1 是对 β -Ga₂O₃ 性能的简单总结。

表 1.1 β -Ga₂O₃ 单晶的物理特性Table 1.1 Physical properties of β -Ga₂O₃

晶格常数	$a=12.23 \text{ \AA}$, $b=3.04 \text{ \AA}$, $c=5.80 \text{ \AA}$, $\beta=103.7^\circ$
禁带宽度 (eV)	$E_g=4.8\sim 4.9^{[5]}$
熔点 ($^\circ\text{C}$)	$1850^{[10]}$
密度 (g/cm^3)	$5.88^{[11]}$
热膨胀系数 (K^{-1})	$\alpha_a=1.4\times 10^{-6}$, $\alpha_b=\alpha_c=4.2\times 10^{-6}$ ($T=300\text{K}$) ^[12]
电子迁移率 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$50\sim 300^{[13]}$
有效电子质量(m_0)	$m_c^*=0.28^{[14]}$
静态介电常数	$9.9\sim 10.2^{[15]}$

1.2.3 β -Ga₂O₃ 单晶的生长方法

β -Ga₂O₃ 的熔点为 1850 $^\circ\text{C}$ ，高温下极易挥发，并且有(100)和(001)两个解理

面,导致在生长过程中容易出现孪晶和开裂,是大尺寸单晶生长需要克服的难点。目前,氧化镓单晶的生长方法主要有浮区法、导模法和提拉法。下面对这三种方法进行简单的介绍:

(1) β -Ga₂O₃ 单晶的浮区法生长

浮区法(Floating zone method)适合生长小尺寸的 β -Ga₂O₃ 单晶,成本低,生长速度快,是实验室常用的一种生长方法,早期氧化镓晶体实验相关的报道,都是使用浮区法生长得到的^[16-18]。

浮区法可以说是一种垂直的区熔法,其生长装置原理图如图 1.3 所示。一般生长氧化镓晶体采用的是光学浮区法,通过光学加热在生长的晶体和原料棒之间形成一段熔区,熔区的表面张力和重力达到平衡,从而保持稳定。慢慢向下移动原料棒和籽晶,就会在籽晶上形成结晶。浮区法生长晶体的主要优点是不需要坩埚,既可以减少坩埚导致的污染问题,还能够突破坩埚熔点的限制生长更高熔点的晶体。

用浮区法生长的 β -Ga₂O₃ 单晶质量良好,没有明显缺陷,单晶尺寸最大可以超过 1 英寸。

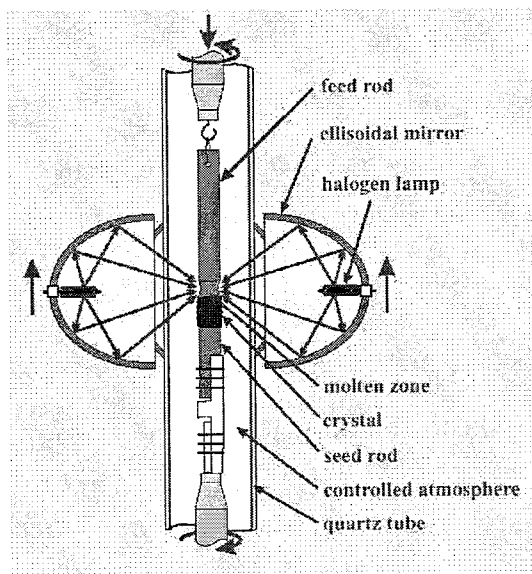


图 1.3 浮区法生长晶体原理图

Figure 1.3 Schematic drawing of floating zone method

(2) β -Ga₂O₃ 单晶的倒模(EFG)法生长

导模法(EFG)即边缘限定薄膜供料提拉生长技术,其生长装置原理如图 1.4 所示。它是将一个开有狭缝的模具放入原料的熔体中,要求导模顶面的形状制成与预定生长的晶体截面形状,这样就可以按实际需要直接拉出所需形状的晶体材料。坩埚内的熔体由于毛细作用沿着狭缝上升到模具的顶部,形成一凹型液面。然后将籽晶放下,使之与模具顶部的液面接触。籽晶端部熔化后和模具顶部的熔体融合到一起,然后慢慢向上提拉。缓慢放肩使熔体在导模顶端展开,直至覆盖整个模具顶部。由此开始提拉,即可长出所需晶体。

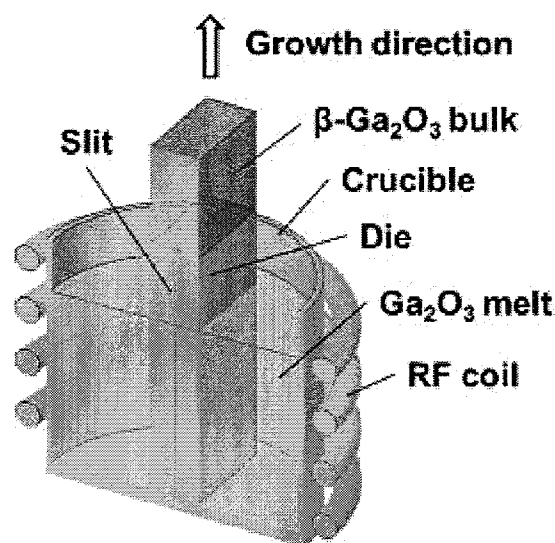


图 1.4 导模(EFG)法生长晶体原理图

Figure 1.4 Schematic drawing of EFG process

导模法生长氧化镓单晶发展迅速,在短短不到十年内就实现了氧化镓大尺寸单晶生长的突破。日本多家单位采用导模法生长大尺寸 β - Ga_2O_3 单晶,2008 年 Aida H^[19]等公开报道了 2 英寸的晶体基片。2014 年日本田村制作所的 Akito Kuramata^[20]等生长出了 4 英寸的高质量 β - Ga_2O_3 单晶,其 X 射线双晶摇摆曲线半高宽(FWHM)仅有 17 弧秒,位错密度在 10^3 - 10^4cm^{-2} 之间,是目前公开报道的尺寸最大、质量最好的氧化镓单晶基片(图 1.5a)。2014 年 10 月,2 英寸和 4 英寸的氧化镓基片已基本实现商用;截止 2016 年,6 英寸的晶体坯片也已经有了公开展示图(图 1.5b),这都说明了导模法是生长大尺寸、高质量氧化镓晶体最好的方法之一。

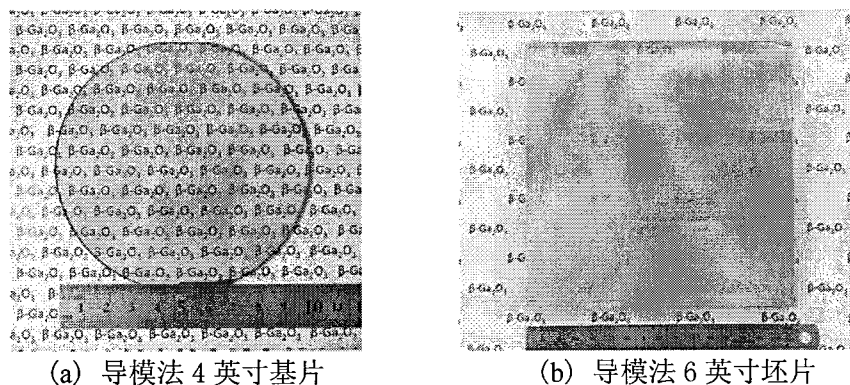

 图 1.5 导模法(EFG)生长的大尺寸 β -Ga₂O₃ 单晶

 Figure 1.5 Photographs of EFG-grown β -Ga₂O₃ substrates

(3) β -Ga₂O₃ 单晶的 Czochralski(提拉)法生长

提拉(Czochralski)法是 J.Czochralski 在 1918 年发明的,是熔体生长单晶中最常用的一种方法,提拉法的生长原理如图 1.6 所示。在合理的温场下,将装在籽晶杆上的籽晶,下降到原料熔化的熔体中,然后边旋转边缓慢向上提拉籽晶杆,经过缩颈、放肩、等径、收尾、拉脱等几个工艺阶段,生长出单晶。采用提拉法的优点是可以快速地生长出高质量的晶体。

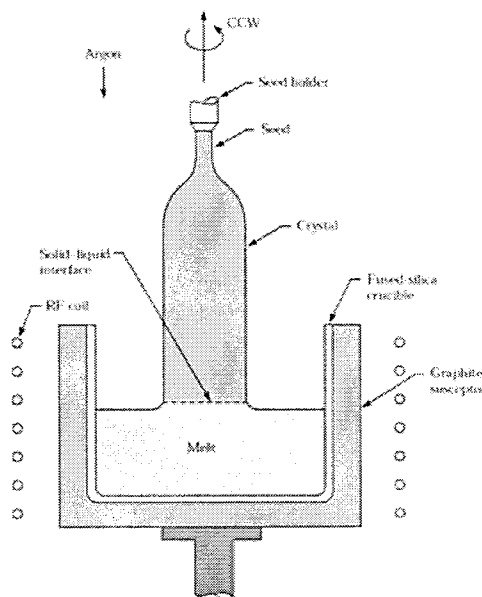


图 1.6 提拉法生长晶体原理图

Figure 1.6 Schematic drawing of Czochralski method

利用提拉法生长大尺寸氧化镓晶体的代表单位是德国莱布尼茨晶体生长所。2010 年该所报道了 1 英寸左右的 β -Ga₂O₃ 单晶生长成果^[21],首次指出 CO₂ 及高

压气氛对晶体生长的影响规律；2014 年，在此基础上通过高压 CO_2 气氛调节及工艺优化，进一步将 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的尺寸提高到了 2 英寸^[22]；2016 年，该所生长的 2 英寸柱状 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶超过 1 kg，晶体质量得到显著提高^[23]。

1.3 氧化镓在功率器件的应用

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的禁带宽度高达 4.8 eV，比 SiC (3.3 eV) 和 GaN (3.4 eV) 还高。图 1.7 显示了不同半导体材料的击穿场强和导通电阻，可以预测 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的理论击穿场强高达 8 MV/cm，相当于 SiC 及 GaN 的 2 倍以上，仅次于金刚石^[24]。在相同的击穿电压下， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 器件的导通电阻比 SiC 和 GaN 器件低一个数量级。在工程上，人们常用巴利加 (Baliga) 优值来综合判定某种半导体材料在功率器件方面的应用。从表 1.2 中可以看到， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的巴利加优值很高，是碳化硅 (SiC) 的 10 倍左右，氮化镓 (GaN) 的 4 倍左右，这意味着使用 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 研制的功率器件将具有更小的导通损耗和更高的功率转换效率。因此，从材料角度来看，氧化镓非常适合研制功率半导体器件。另外， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与 SiC 和 GaN 相比，另一个优势是通过熔体法快速生长大尺寸、高质量的单晶，不需要使用像 SiC 及 GaN 那样复杂的耐热耐压性高、系统集成和自动化控制的生长设备，有助于降低成本，从产业化的前景来看，氧化镓可能更具有市场竞争优势。因此， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 功率半导体器件在电力电子领域具有极大的应用前景。

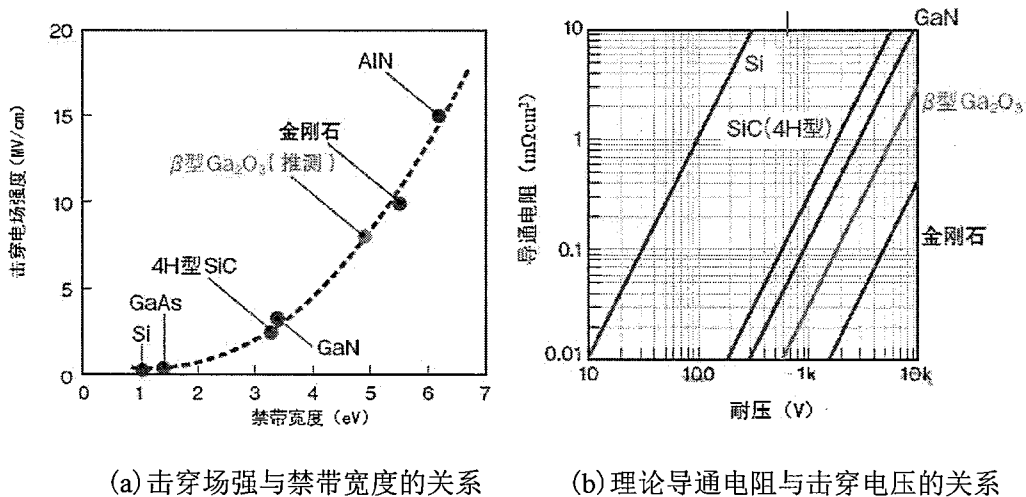


图 1.7 不同半导体材料的击穿场强和导通电阻

Figure 1.7 Breakdown field strength and on-resistance of different semiconductor materials

表 1.2 β -Ga₂O₃ 及主要半导体的材料性质

 Table 1.2 Properties of β -Ga₂O₃ and other semiconductor materials

材料	Si	4H-SiC	GaN	金刚石	β -Ga ₂ O ₃
带隙 E_g (eV)	1.1	3.3	3.4	5.5	4.8~4.9
电子迁移率 μ (cm ² /Vs)	1400	1000	1200	2000	300
击穿电场强度 E_b (MV/cm)	0.3	2.5	3.3	10	8
相对介电常数 ϵ	11.8	9.7	9.0	5.5	10
巴利加优值 $\epsilon\mu E_b^3$	1	340	870	24664	3444

尽管氧化镓基功率器件目前并未量产,但各种实验原型器件已经展现出了非常优异的性能。 β -Ga₂O₃ 功率器件主要有场效应晶体管(FET)和肖特基势垒二极管(SBD)两类,场效应管又包括金属-半导体场效应管(MESFET)和金属-氧化物-半导体场效应管(MOSFET)。

2012 年,日本信息通信研究所在 Appl. Phys. Lett 上发表报道宣布试制出了首个氧化镓单晶制作的金属-半导体场效应晶体管(MESFET)^[25]。器件采用 Mg 掺杂的绝缘衬底和 MBE 外延生长的 Sn 掺杂通道层,尽管结构还比较简陋,器件的性能尚待优化,I-V 特性甚至没有达到饱和,但器件的击穿电压高达 250 V,漏电流也非常小,只有 5 μ A/mm,已经可以和相同结构尺寸的 SiC 和 GaN 器件性能相比拟。从这以后,氧化镓在功率器件方面的应用价值引起了各国学者的强烈关注。

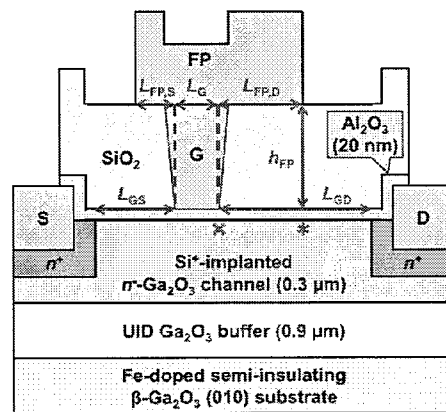

 图 1.8 场板结构的 β -Ga₂O₃ 基 MOSFET 结构原理图

 Figure 1.8 Schematic cross section of β -Ga₂O₃ filed-plated MOSFET

2016 年, 日本的 Man Hoi Wong^[26]等设计出一种新的场板结构的 β -Ga₂O₃ 基 MOSFET 器件, 图 1.8 展示了其结构原理图。这种器件结构采用栅极连接的场板, 使得 MOSFET 的击穿电压 V_{br} 增加到了 755 V; 使用高质量的 Ga₂O₃ 和有效的表面钝化减少漏电流的扩散, 使漏电流开关比超过 10^9 , 并且提高了器件的稳定性, 在 300°C 时都能够稳定运行。

氧化镓基肖特基势垒二极管 (SBD) 也发展迅速, 2015 年 Higashiwaki^[27]等报道了氢化物气相外延生长的 (001) 面 β -Ga₂O₃ 基 SBD, 结果显示反向击穿电压达到 500 V, 导通电阻接近 $2.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。2016 年, M Oda^[28]等报道化学气相沉积生长的 SBD 在室温下反向击穿电压高达 855 V, 导通电阻只有 $0.1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。2017 年 Jiancheng Yang^[29]等基于 Sn 掺杂的 (-201) 面 Ga₂O₃ 衬底外延 Si 掺杂薄膜制作的垂直结构肖特基势垒二极管, 其反向击穿电压 V_{br} 与整流接触面积有关, 最高可达 1600 V, 器件性能优值接近 $102.4 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。有理由相信, 随着氧化镓晶体生长以及外延技术等相关研究的不断深入, 未来有望实现超高耐压和低损耗的氧化镓基功率器件。

随着氧化镓基器件的发展, 氧化镓功率器件将在市场上也会有越来越重要的地位。根据日本富士经济 (FUJI KEIZAI CO. LTD.) 发布的 2016 年版、2017 年版《下一代功率半导体的全球市场调查》, 氧化镓类功率半导体器件预计将于 2018 年量产, 2020 年达到 10 亿日元的市场规模。同时, 相对于 SiC 功率半导体器件的性能优势将在 2023 年显现, 到 2025 年市场规模预计超越 GaN 功率半导体器件 (见表 1.3)。

表 1.3 第三代功率半导体的全球市场调查

Table 1.3 Global market survey of third-generation power semiconductors

	2016 年	2025 年预测	与 2016 年比值
SiC 功率半导体	205 亿日元	1410 亿日元	6.9 倍
GaN 功率半导体	14 亿日元	450 亿日元	32.1 倍
β -Ga ₂ O ₃ 功率半导体	极少	700 亿日元	-
合计	约 219 亿日元	约 2560 亿日元	约 11.7 倍

1.4 氧化镓在深紫外探测器的应用

除了在功率器件上的应用,氧化镓在深紫外光电子领域也有着广阔的应用前景,主要包括紫外探测器和深紫外固态光源等领域。

紫外探测技术在航天、国防和环保等领域有着重要的应用。特别是工作波段在 200-300 nm 的日盲紫外探测器,背景噪声很小、灵敏度高、抗干扰能力强,能够清晰地发现导弹羽烟留下的紫外辐射,有效地降低了虚警率,减少信号处理难度。

目前,日盲紫外探测器主要使用的材料是 GaN,由于 GaN 日盲深紫外探测器受制于高 Al 组份 AlGaIn 材料合成技术,成本较高。而氧化镓材料的吸收截止边位于 260 nm 左右,对日盲紫外线的吸收具有天然选择性,是日盲紫外探测器研制的理想材料。为了扩展深紫外检测波段,人们对氧化镓的能带调控也有一定的研究。在氧化镓薄膜材料的研究中,F Zhang^[30]等通过掺 Al 可将禁带宽度扩宽至 7 eV;而肖海林^[18]等在氧化镓晶体中掺 Al 生长 $(\text{AlGa})_2\text{O}_3$ 混晶,可以将禁带宽度调节到 5.3 eV。

2007 年,Yoshihiro Kokubun^[31]等探索了氧化镓的紫外光电探测性能,结果显示器件的紫外光对可见光有着不错的抑制比。2008 年,Takyaoshi Oshima^[32]等在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衬底上制作出了垂直型日盲紫外肖特基光电探测器,其响应率最大达到了 8.7 A/W。此后又涌现出各种类型的氧化镓基深紫外光电探测器报道^[33-37],其光-暗电流比,光响应度和响应时间都有不错的测试结果,选取了一些相应的结果总结在表 1.4 中。

表 1.4 氧化镓深紫外探测器性能

Table 1.4 Summary of Ga_2O_3 deep ultraviolet detectors and performance

Material	Method	Responsivity (A/W)	Light-to-dark current ration	T_d (s)	Ref
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{sapphire}$	MBE	1.5	$>10^3$	3.73	[33]
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{sapphire}$	PLD	0.903	$\sim 10^5$	~ 3	[34]
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{sapphire}$	MOCVD	26.1	$\sim 10^4$	0.18	[35]
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{sapphire}$	MOCVD	36	328	-	[36]
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanobelt	-	851	$\sim 10^5$	<0.3	[37]

在氧化镓日盲紫外探测器的研制中，以日本京都大学^[38]和石卷专修大学^[39]的工作最具代表性。日本田村公司已于2014年10月在CEATEC JAPAN 2014上展示了其以氧化镓为衬底的紫外探测器(图1.9)，拉开了氧化镓基器件产业化的序幕。这些结果显示：氧化镓在深紫外探测领域具有良好的应用前景。

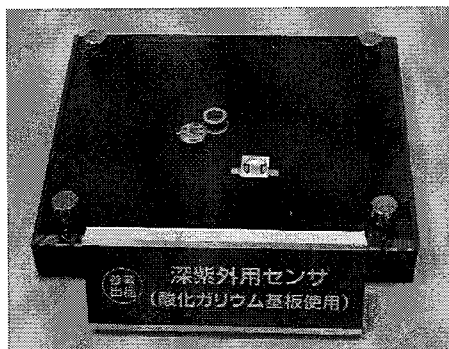


图 1.9 氧化镓衬底紫外探测器

Figure 1.9 Ga₂O₃-based ultraviolet detector

1.5 本课题的提出与研究内容

综上所述， β -Ga₂O₃ 具有禁带宽度大，物理化学性质稳定，晶体容易制备而且成本较低等诸多优点，它在功率电力电子器件和深紫外光电子器件领域有着极大的应用潜力。在氧化镓器件研究中，由于目前氧化镓 p 型掺杂难以实现，氧化镓电学性能相关研究主要围绕高阻化或 n 型掺杂调控展开，基于 n 型 β -Ga₂O₃ 材料的诸多器件已经被设计并制备出来。n 型 β -Ga₂O₃ 材料的载流子浓度直接影响这些器件电极的欧姆接触和整体导通电阻。载流子浓度越高，对形成良好的欧姆接触和降低器件的整体导通电阻越有利，器件的直流特性和电流调控特性也越好；在器件的衬底层则需要减小载流子浓度，从而降低漏电流。因此调控载流子浓度对于 Ga₂O₃ 基器件的制备和 Ga₂O₃ 材料的实际应用都具有极其重要的意义。

对于半导体材料，一般可以通过掺杂来调控其导电性。为实现有效 n 型掺杂，国外学者做了一些理论研究，Varley^[14]和 Lyons^[40]等人曾对多种不同掺杂元素进行了理论计算，结果发现取代 Ga 原子的 Si、Ge、Sn、C 以及取代 O 原子的 F、Cl 等都有望形成浅施主能级。随后的系列实验结果表明，Sn⁴⁺、Si⁴⁺和 Ge⁴⁺离子掺杂可以在 β -Ga₂O₃ 晶体或薄膜中形成有效的 n 型施主^[41-43]。本实验室自 2013 年起尝试了过渡金属元素 Nb、Ta、W 和 Mo 等元素的 n 型掺杂效果。2016 年，

H.Peelaers^[44]等通过第一性原理计算了过渡金属离子(包括 W、Mo、Re 和 Nb)掺杂对 β -Ga₂O₃ 电学性能的影响(图 1.10), 结果显示 Nb 最有可能形成浅能级 n 型施主, 因为它的形成能很低。

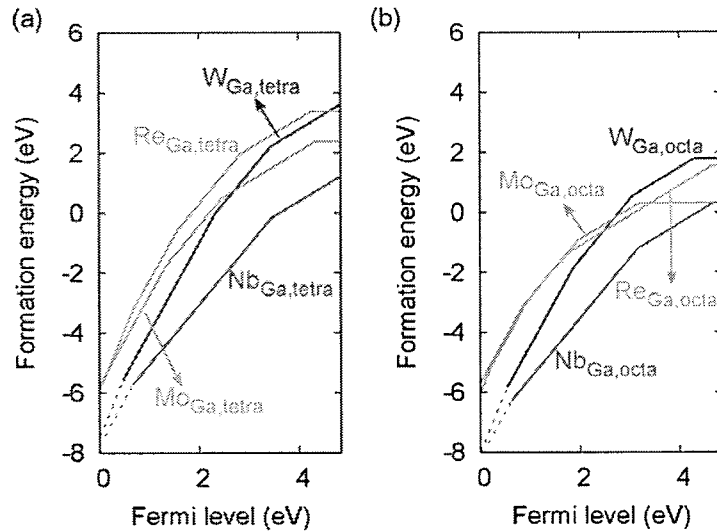


图 1.10 W,Mo,Re,Nb 替代(a)四配位[Ga(I)]和(b)六配位[Ga(II)]的形成能示意图

Figure 1.10 Formation energy diagrams of substitutional W, Mo, Re, and Nb on Ga sites

表 1.5 列出了 Ga 和一些掺杂元素在四配位和六配位情况下的离子半径。从元素半径表中可以看出, 相同配位数的 Nb⁵⁺和 Ta⁵⁺与 Ga³⁺的离子半径更接近, 失配较小, 应该更容易进入 Ga³⁺的格位。

表 1.5 Ga 和掺杂元素的离子半径

Table 1.5 The ionic radius of Ga and doping ions

Atom	Valence	R4	R6	Average $\Delta R/R_{Ga}(\%)$
Ga	3+	47	62	...
Si	4+	26	40	-40
Sn	4+	55	69	+14
Ge	4+	39	53	-16
Nb	5+	48	64	+3
Ta	5+	-	64	+2

综上所述, 为了更大范围地控制 β -Ga₂O₃ 的电导率和载流子浓度, 通过掺杂过渡金属元素 Nb 及其同族元素 Ta 来控制其 n 型导电性。

本文的研究工作主要集中在以下几个方面:

(1) 纯 β -Ga₂O₃ 单晶的生长及晶体质量研究。

(2) Nb 掺杂 β -Ga₂O₃ 单晶的生长及性能研究：采用光学浮区法生长不同掺杂浓度的 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶，并对其进行物相结构分析、电学性能、光学性质以及晶体内的缺陷研究。

(3) Ta 掺杂 β -Ga₂O₃ 单晶的生长及其性能研究：采用光学浮区法生长不同掺杂浓度的 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶，并对其进行物相结构分析、电学性能测试和光学性能研究。

第 2 章 晶体的制备与表征方法

2.1 β -Ga₂O₃ 单晶的生长

2.1.1 光学浮区法概述

本研究所用 β -Ga₂O₃ 单晶是利用光学浮区法生长制备的。浮区法是目前生长 β -Ga₂O₃ 的一种常见方法，在 1.2.3 节中对其生长原理有详细的介绍。浮区法有多种加热方式，其中包括激光加热(laser)、高频加热(radio frequency)、电子轰击(electron bombardment)、电弧加热(electric arc)、等离子体加热(plasma)、电加热(electrically heating)和光学加热法(optical heating)。本实验所用的光学浮区炉为 Quantum Design 公司生产，型号为 IRF01-001-00（如图 2.1 所示），该浮区炉采用镀金双镜面、高反射曲面设计，最高温度可达 2100 °C。

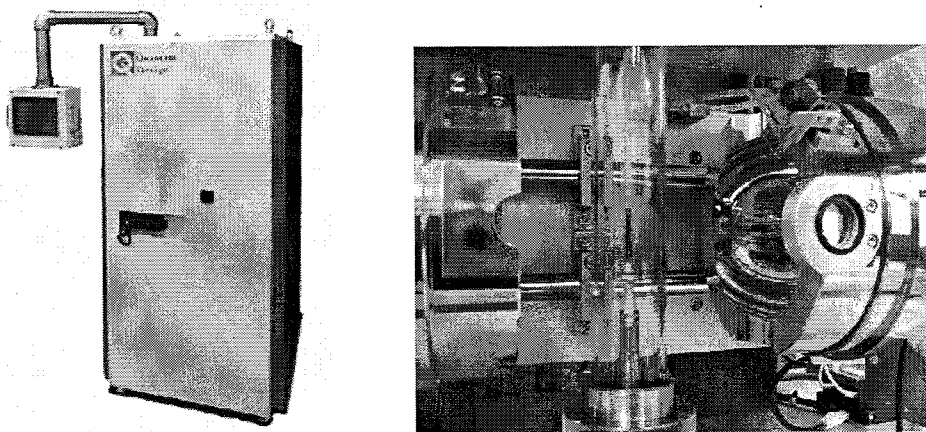


图 2.1 光学浮区炉的外部及内部照片

Figure 2.1 Photographs of optical floating zone furnace

在光学浮区法生长晶体的过程中，原料棒被固定在上转杆上，下转杆上固定籽晶。两个红外卤素灯处在两边椭球各自的焦点上，在椭球的反射下聚焦在料棒下端与籽晶上端接触的地方，达到一定温度后料棒与籽晶开始熔化，熔化的部分通过对接形成一个稳定的熔区。随着上下转杆的缓慢下降，在籽晶上逐渐形成结晶即可得到单晶。

使用浮区法生长晶体，首先要制备有一定强度、形状均匀适合生长的圆柱形

原料棒。如果料棒的直径不均匀，会使得晶体生长不易等径控制。如果生长的晶体直径不均匀，可以根据下式通过调整料棒的下降速度来控制晶体直径：

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{r_1^2 \rho_2}{r_2^2 \rho_1} \quad (1)$$

其中： r_2 为料棒的半径， r_1 为生长晶体的半径， ρ_2 为料棒的密度， ρ_1 为生长晶体的密度， v_2 为料棒的下降速率， v_1 为晶体的生长速率^[45]。

在生长过程中，熔区悬浮于原料棒和籽晶之间，主要靠熔体的表面张力和重力的平衡来维持稳定。熔体所能维持的高度 L 是有一定限制的，可以参考下面公式^[45]：

$$L = 2.8 \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (2)$$

其中： γ 代表熔体的表面张力， ρ 代表熔体的密度， g 为重力加速度。

从式(2)可以看出，熔体的表面张力越大，密度越小，熔体所能保持的高度就越大，也就意味着熔体越容易保持稳定。需要说明的是，上述公式没有考虑实际生长过程中熔体的搅拌程度、原料棒的热导率等对熔体的影响，因此只能作为参考。

在生长晶体时通过上下转杆之间的相对转动来搅拌熔体，使混料均匀并消散熔体内的热量。本实验所用的浮区炉上下转杆可以选择的转速为 1-20 rpm。一般情况下，固液界面为凸界面，界面的突起程度与上下转杆的转速有关，因此可以通过调节转速来维持一个稳定的固液界面。通常情况下，上下转杆的相对转速在 20-30 rpm 左右，过高的相对转速不利于保持熔区的稳定，而转速太慢又会使得熔体中物质的热量分布不均匀，不利于晶体的生长。所以在晶体生长的过程中，要根据经验合理地调节上下转杆的转速。

2.1.2 β -Ga₂O₃ 单晶的生长工艺

β -Ga₂O₃ 晶体的整个生长过程主要包括原料配置、制备原料棒和浮区法生长单晶。

由于半导体的掺杂对导电性有着非常敏锐的影响，微量的杂质也可能导致电导率有一个数量级以上的变化。因此为了减小原料中杂质对氧化镓导电性的影响，

我们采用纯度为 99.9999% 的高纯氧化镓原料。

在浮区法晶体生长中，陶瓷原料棒的好坏会影响晶体的质量，因此制备出好的陶瓷料棒很重要。在烧制料棒之前要了解原料的特性，比如原料的熔点及热稳定性等。如果原料在烧结过程中发生挥发，这样会影响到料棒中原料的比例，那么烧结过程就要尽量降低挥发，原料的制备流程也会相应的变得复杂。因此料棒的制备要综合考虑，选择一个合适的烧结工艺。

在本实验中，陶瓷原料棒的制备有以下流程：原料的称量、球磨混料、捏棒、冷等静压压实以及在马弗炉中烧结。

首先，按照实验要求比例称量原料，放入聚四氟乙烯球磨罐中，加入刚玉小球和无水乙醇，在球磨机中球磨 12 h，然后放入 90 °C 烘箱中 3 h 使酒精完全挥发。球磨的目的是使原料更加细腻并且混料均匀。将烘干后的原料通过漏斗装入干净的长条气球中，用手将其捏实，尽量排出粉料中的气体，捏制出一个直径大约 12 mm，长度 80~100 mm 的圆柱状料棒。接着将捏制的料棒滚圆，使料棒的应力得到释放，并使料棒粗细均匀。然后将料棒放入冷等静压机中，在 210 MPa 的压力下保持 2 分钟将料棒压实。拿出后剪掉气球取出料棒，此时料棒已经有了一定的强度，但是内部还有大量的气体，致密度比较低，需要进一步放入马弗炉中烧结。烧结在空气气氛下进行，烧结温度 1450 °C，保温 20 h。烧结后就得到了生长所需的陶瓷料棒，直径大约 7-8 mm，长度约 70-90 mm。

然后使用光学浮区炉对原料棒进行晶体生长，使用 (010) 晶向的 β -Ga₂O₃ 单晶作为籽晶。安装上石英玻璃管作保护，根据生长需要可以通入不同的气体，本实验中通入的是干燥的空气。生长时，生长速率为 5 mm/h，上下转杆以 12 rpm 左右的转速进行相对旋转。当籽晶开始熔化，逐渐使上面的料棒与籽晶接触形成熔区，同时不断地调节温度和转速，保持熔区的稳定。原料棒熔化后在籽晶上生长为单晶，随着料棒和籽晶的缓慢下降而长大，料棒长完后即可停止下降，使晶体继续下降拉脱，然后按程序降温后取出单晶。

2.2 样品的制备

2.2.1 晶体切割

晶体生长后一般需要切割出测试、实验所需要尺寸大小的样品。由于晶体是各向异性的，需要沿着一定方向把晶体切割成所需尺寸和形状的晶片。

由于不同晶体的物理性质有所不同，因此会采用相应的设备来进行晶体切割。由于氧化镓晶体存在两组解理面而脆性较大，为了减少切割过程中由于压力过大、速度过快而导致晶体沿解理面脱落的问题，一般采用如图 2.2 所示的金刚石线切割机来切割。在切割过程中为了防止晶体解理，切割速度不宜过快，并设置合理的切割线程。

生长出的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶自然显露出(100)面，使用金刚石线切割机沿着 a 面切割晶体，最终切割出的大小为 $5\times 5\times 1\text{ mm}^3$ 左右的方形(100)面氧化镓晶片，切好的晶片再通过化学机械抛光最终制成符合测试和实验要求的晶片。

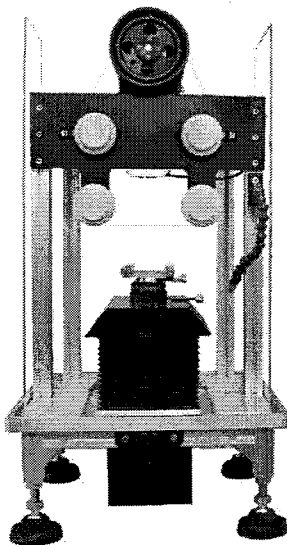


图 2.2 金刚石线切割机

Figure 2.2 Photograph of diamond wire cutting machine

2.2.2 晶体抛光

切割好的晶片一般需要根据要求进行表面抛光。晶体抛光是使晶体表面平整的超精密加工技术，其目的在于使晶体的表面粗糙度达到一定的可容许范围。晶体抛光可以改善晶体的表面性能，从而达到测试及实验所需晶片表面光洁度和平整度的要求。

氧化镓由于易解理的特性采用常规工艺难以抛光，因此需要探索抛光工艺。首先通过压痕测试、磨削试验对氧化镓表面的力学特性进行表征，根据试验结果选择 w5 至 w0.125 等多种粒径规格的金金刚石研磨微粉，按照由粗到细的过程对表面进行磨削加工，直至去除表面粗糙起伏及明显划痕，并以磨削过程中的压强变化，微粉粒径大小，磨削速度等参数为变量进行过程控制，完善磨削工艺。然后根据腐蚀特性检验，搭配一定 pH 值的腐蚀液与纳米 SiO₂ 磨粒组成化学抛光液，调控抛光液的组分、pH 值、纳米磨粒密度等；选择不同比例沥青、松香、聚氨酯等制备硬度合适的抛光盘，铺垫丝绸布，通过化学机械抛光，获得高质量表面的 β -Ga₂O₃ 基片。

2.3 晶体的表征方法

2.3.1 晶体物化性能表征

2.3.1.1 X 射线衍射

X 射线衍射是利用 X 射线在晶体物质中的衍射效应进行物质结构分析的技术。其中 X 射线粉末衍射被广泛应用于晶体结构的测定，还可以提供未知物质的结构信息，判定物质的晶相；X 射线双晶摇摆曲线是用来描述晶体样品中某一特定晶面衍射角发散大小的测量方法，是表征单晶结构完整度的一个有力手段。

X 射线衍射的原理可以用布拉格公式(Bragg)来表示：

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = (1, 2, 3, \dots) \quad (3)$$

其中： d 是晶面间距， θ 是入射角或者衍射角又叫布拉格角， n 是衍射级数， λ 是 X 射线的波长。入射 X 射线的波长与晶体的晶胞间距有相同数量级，由于晶体的各向异性，在某些方向上会产生衍射，因此可以根据衍射线的空间分布和强度来分析晶体结构。

本实验所采用的是日本 Rigaku 公司生产的型号为 Ultima IV 的 X 射线衍仪，仪器采用 Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射，波长为 1.54060 Å， θ -2 θ 扫描模式，管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA。高分辨 X 射线双晶衍射仪型号为 PHILIPS X'Pert-MRD，衍射源为 Cu 靶 $K\alpha_1$ ，波长 $\lambda=0.1540598$ nm，设备的分辨率高达 0.0001°。

2.3.1.2 光学显微镜

光学显微镜是用于观察样品表面结构和缺陷的重要工具。光学显微镜的原理是通过光学透镜的折射或反射组合来实现光学放大,晶体经过表面腐蚀后可以通过光学显微镜来观察晶体表面的细微结构和缺陷情况。

本研究使用华伦电子 CT02210USB 型号的光学显微镜对样品缺陷进行了观察,放大倍数为 100 倍。

2.3.1.3 原子力显微镜 (AFM)

原子力显微镜是根据扫描隧道显微镜 (STM) 的原理设计的高速拍摄三维图像的扫描探针显微镜。它利用 STM 检测出探针针尖与样品表面原子间力变化导致的隧道电流变化,从而达到原子级尺度上观察样品表面状态。

本实验采用苏州飞时曼精密仪器有限公司生产的型号 FM-Nanoview6800 原子力显微镜,其工作方式为恒力,其探针扫描模式为轻敲。

2.3.1.4 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)

电感耦合等离子体发射光谱法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) 是通过高频电感耦合产生等离子体放电激发光源来进行原子发射光谱分析的方法,可以进行多元素的定性和定量分析,有很高的灵敏度和稳定性。

本实验采用美国 PE 公司生产的型号为 Plasma-400 电感耦合等离子体原子发射光谱仪测试晶体样品中掺杂元素的浓度。测试时取一克大小的晶体样品研磨成细小的粉末,溶解在溶液中后进行测试。

2.3.2 晶体光谱性能表征

2.3.2.1 吸收/透射光谱

吸收光谱 (Absorption Spectrum) 是材料在某一些频率上对不同频率光辐射吸收所呈现的比率。其基本原理是光的吸收定律:

$$I_2/I_1 = e^{-\alpha L} \quad (4)$$

其中: I_1 为入射光的强度, I_2 为透光厚度为 L 的介质后的光的强度, α 为介质的吸收系数。透射光谱是不同频率的光通过物体后,透射出的光强与入射光强之比。

一般来说, 晶体的透射光谱和吸收光谱可以互相转化。

本实验的透射光谱是在美国 PE 公司生产的型号为 Lambda 750 光谱仪上测定的, 测试范围为 200-2000 nm。

2.3.2.2 激光拉曼光谱

拉曼效应是光子与固体中光学声子相互作用的结果, 来源于分子振动与转动, 利用拉曼光谱可以得出晶体中分子振动能级与转动能级结构的相关性质。由于每种物质都有自己独特的拉曼光谱, 因此可以用来进行定性分析。

本实验使用的是英国 Renishaw 公司生产的 inVia 型激光拉曼光谱仪, 激光波长为 488 nm, 聚焦光斑能量约为 5 mW。光栅尺寸为 58 mm×50 mm, 光栅条纹数为 1800/mm, 拉曼光谱的分辨率为 1.5 cm^{-1} , 测试范围为 100 到 1000 cm^{-1} , 校准方式是将硅片的拉曼峰校准到 520 cm^{-1} 。

2.3.2.3 荧光光谱

荧光光谱是固定入射波长, 测定发光强度随发射波长变化的曲线, 其反映的是样品能级结构中的下能级信息。当入射激光照射到样品表面时候, 电子会跃迁到不同的激发态, 经过一段弛豫后, 跃迁回到激发态, 产生一定波长的荧光。

本实验采用日本 JASCO 公司生产的型号为 FP-6500/6600 光谱仪对样品晶片进行紫外/可见荧光光谱测试, 测试温度是室温, 激发波长为 265 nm, 测量范围为 300-700 nm。

2.3.3 晶体电学性能表征

2.3.3.1 霍尔测试

实验中晶体的电学性能测试使用的方法为范德堡法 (Van der Pauw), 该方法在科研和生产中被广泛应用于均匀样品的电阻率的测定。范德堡法可以用来测定不规则形状样品的电阻率, 只需要将电极镀在样品的边缘上形成一个规则的方形即可。图 2.3 显示的是四方规则样品范德堡法测试的示意图。

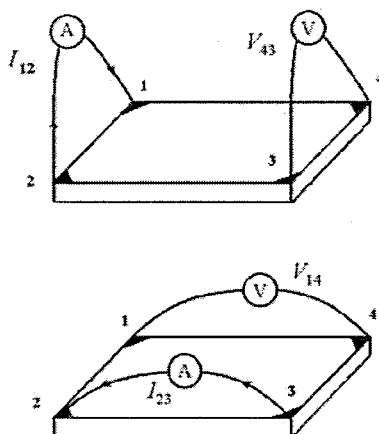


图 2.3 四方规则样品范德堡法测试的示意图

Figure 2.3 Schematic diagrams of Van der Pauw measurement

测试的原理如下：要首先得到两个特征电阻，这两个特征电阻按照如下的方法得到：1、2 电极间通电流，3、4 电极间通电压，得到 $R_A = V_{43}/I_{12}$ ；2、3 电极间通电流，1、4 电极间通电压，可得 $R_B = V_{14}/I_{23}$ ，则通过范德堡公式可以得到薄层电阻 R_S ：

$$\exp(-\pi R_A / R_S) + \exp(-\pi R_B / R_S) = 1 \quad (5)$$

而体电阻则可以通过下列公式得到：

$$\rho = R_S \cdot d \quad (6)$$

本实验采用 BIO-RED 公司生产的型号为 HL5500 霍尔效应测试仪，施加磁场强度为 0.32 T，测试温度为室温。

2.3.3.2 深能级瞬态谱（DLTS）测试

一般来说，半导体材料中的缺陷会对半导体器件产生很大的影响。如果某个有害杂质或晶体缺陷能在半导体材料的禁带中引起深能级，会影响半导体内载流子的寿命和迁移率。大部分情况下，如果在器件制造过程中偶然引入了这些深能级陷阱，通常会对器件产生致命的影响^[46]。所以，研究深能级缺陷对半导体材料的应用有着重要的意义。

目前，检测半导体材料中深能级杂质和晶体缺陷最有用的一种方法就是深能级瞬态谱（DLTS）。DLTS 测试的基本思路就是：如果一些深能级陷阱中心存在于

半导体 pn 结、肖特基结或 MOS 结构的电荷区中，则可通过外加一个大小变化的反向脉冲电压，使陷阱中心上被束缚的载流子产生热发射过程，这样会引起测试样品电容或电流的变化，最终通过检测出电容或电流的瞬态变化，来确定深能级陷阱的能级和浓度^[46]。

第3章 纯 β -Ga₂O₃ 单晶的生长及性能研究

3.1 纯 β -Ga₂O₃ 单晶的生长

使用纯度为 99.9999% (6N) 的氧化镓 (Ga₂O₃) 粉末, 按照 2.1 节所述的方法生长单晶。图 3.1 是生长出的 β -Ga₂O₃ 单晶, 长度约为 40 mm, 直径约为 6 mm, 晶体颜色为无色透明。



图 3.1 纯 β -Ga₂O₃ 单晶照片

Figure 3.1 Photograph of pure β -Ga₂O₃ single crystal

浮区法由于热场温度梯度比较大, 晶体内容易产生一些缺陷和热应力, 为了减少晶体位错等缺陷, 在生长过程中采用了“缩颈”工艺。由于退火可以减少晶体的残余应力, 生长后, 将晶体在 1000 °C 下退火 10 h。然后将晶体沿着 (100) 面切割成晶片, 再通过化学机械抛光对晶体表面进行精细加工。

3.2 X 射线双晶摇摆曲线

X 射线双晶摇摆曲线可以用来表征单晶的结构完整性, 摇摆曲线最大衍射强度一半处的宽度即为半高宽 (FWHM), 一般来说, 半高宽越小, 说明晶体的质量越好。

实验中测试了纯 β -Ga₂O₃ 单晶 (100) 面的双晶摇摆曲线, 结果如图 3.2 所示。双晶摇摆曲线的峰形完整对称, 半高宽只有 83 弧秒, β -Ga₂O₃ 晶体无孪晶, 没有小角晶界, 表明晶体质量良好。

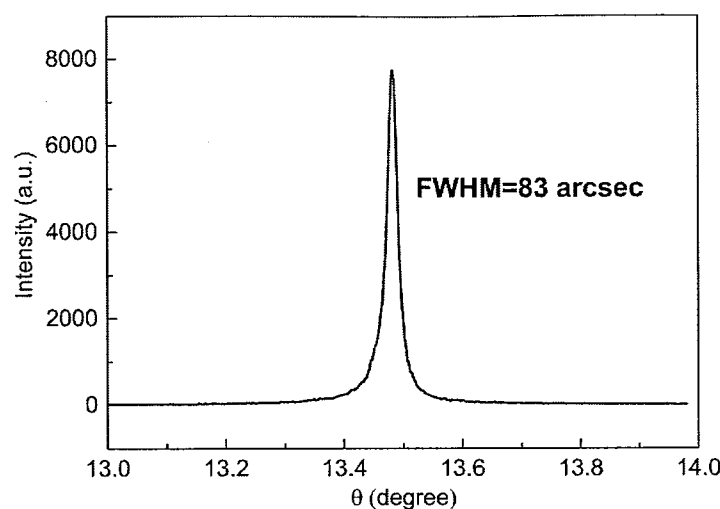


图 3.2 β -Ga₂O₃ 单晶 (100) 面的双晶摇摆曲线

Figure 3.2 X-ray rocking curve of β -Ga₂O₃ single crystal [(100) plane]

3.3 晶体缺陷观察

晶体中总是存在各种缺陷,对晶体的性能有着重要的影响。晶体内的缺陷一般都是在晶体生长过程中形成的,具体的原因有:

- (i) 在晶体的结晶过程中,结晶处存在杂质等障碍物;
- (ii) 晶体生长过程中,由于外部环境的震动导致的温度场不稳定,以及温度场和熔体物质不均匀;
- (iii) 晶体生长过程中,结晶区温度梯度过大,导致的局部应力过大,从而导致位错的出现;
- (iv) 在结晶过程中,生长界面一旦不稳定,将会引起局部生长的不稳定,从而导致缺陷的出现。

在光学浮区法生长氧化镓晶体过程中,会产生一些缺陷。常见的缺陷有条状或坑状缺陷,以及晶体内部的位错。条纹状缺陷一般在晶体的边缘产生,是因为浮区法的加热方式是点聚焦,导致在晶体边缘温场的波动比较大,而且浮区炉缺少保温环境,聚焦中心区域与边缘地区之间温度梯度较大,因此容易产生条纹状缺陷和位错。在晶体生长时可采用“缩颈”工艺来尽量减少位错。内部坑状缺陷可能是包裹气体的小泡在经过抛光后显露的形貌,因为晶体生长所用的料棒虽然经过烧结使其致密化,但仍然会有少量的气体存在,生长速度比较快时这些气体

小泡不容易被排出，从而形成气体包裹。

实验上，一般采用湿法化学腐蚀来研究晶体的内部缺陷和位错。湿法化学腐蚀就是将通过化学反应利用腐蚀液对晶体进行腐蚀。在化学腐蚀剂的作下，晶体表面的坑状缺陷和位错会被腐蚀出来，呈现出特定形状的腐蚀坑，通过这些腐蚀坑图像可以反映出晶体缺陷的类型。因此用显微镜对腐蚀坑图像进行观测研究，有利于了解晶体内的缺陷形态，对于晶体生长的研究也具有一定的指导意义。

具体的化学腐蚀实验流程如下：采用氢氧化钾(KOH)和去离子水按质量比1:4 配置成腐蚀液，将氧化镓晶片样品放置在90℃的腐蚀液中浸泡90 min后，用去离子水进行充分清洗，然后吹干。图3.3是用放大倍数为100倍的光学显微镜观测的腐蚀后的晶体表面形貌，可以看到晶体表面存在少数几个坑状缺陷。

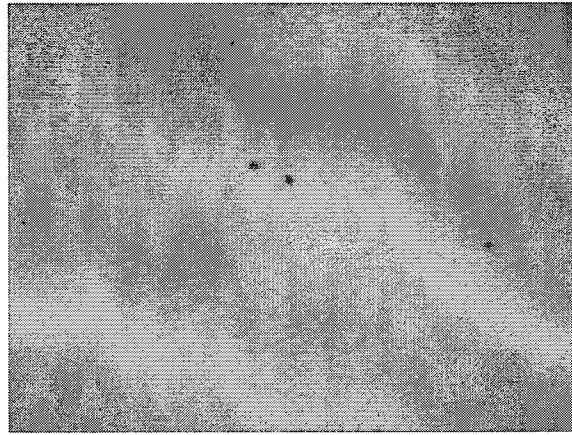


图3.3 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中的坑状缺陷

Figure 3.3 Pit defects of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystal

3.4 晶体表面平整度测试

由于一些实验和测试对晶体表面平整度有一定的要求，需要对晶片进行精细抛光处理。氧化镓易解理而且脆性较大，加工过程中由于压力、磨削线速度的不均匀容易导致晶体沿边缘解理出细小条状物，同时产生各种亚表面损伤，难以获得高表面质量的晶体，实验中通过精确控制加工临界条件进行塑性域磨削，并采用机械化学复合抛光的手段解决氧化镓晶体加工问题。

经过对抛光工艺的多次探索后，采用了如下工艺：首先采用 w7 的金刚砂对样品进行粗磨，去除切割留下的较深的划痕，并使样品接近预期的厚度；然后使

用 w3 的金刚砂在粗布上进行细磨，在表面无肉眼可见的划痕后再换成 w1 的金刚砂在丝绸上继续磨出一定的光泽。然后根据氧化镓的腐蚀特性，搭配一定 pH 值的腐蚀液与纳米 SiO_2 磨粒组成化学抛光液，在聚氨酯垫上长时间抛光，达到一定光泽度后在阻尼布上继续抛光 1~2 小时，使样品表面如同镜面，达到预期的表面质量。在这种抛光工艺下，可以得到表面光滑平整，透过率较好，符合光学测试要求的晶片。

为了测试抛光后晶面的表面平整度，实验中对晶片进行了原子力显微镜测试。图 3.4 是精细抛光后的氧化镓晶体(100)面的 AFM 照片，通过 AFM 数据的分析，得到其表面粗糙度(RMS)是 0.14 nm。可见抛光后的晶体表面平整度达到了很高的水平，可以满足光学测试和器件制作的要求。

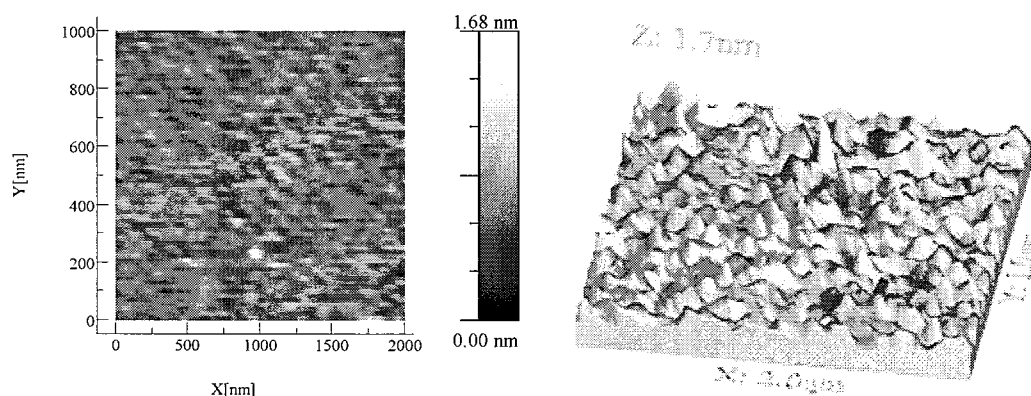


图 3.4 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶(100)面表面 AFM 图像

Figure 3.4 AFM photographs of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystal surface

3.5 本章小结

使用光学浮区法生长了无色透明的纯 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶。

通过 X 射线双晶摇摆曲线分析得到摇摆曲线半高宽(FWHM)只有 83 弧秒，表明晶体质量良好。

使用光学显微镜观测化学腐蚀后的氧化镓晶体内的缺陷，看到少数几个气泡包裹体导致的坑状缺陷。

对氧化镓晶片进行化学机械抛光，然后使用原子力显微镜测试晶片表面平整度，其表面粗糙度 RMS 仅为 0.14 nm，说明抛光效果良好。

第4章 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶的性能研究

在 β -Ga₂O₃ 材料的研究中, β -Ga₂O₃ 的电学性能对器件的制备和应用有着重要影响。如第一章所述, 目前已知有 Sn⁴⁺、Si⁴⁺和 Ge⁴⁺等离子掺杂可以提高 β -Ga₂O₃ 晶体或薄膜的 n 型导电性, 但都有一定的局限性。根据第一性原理计算和离子配位半径比较, 我们可以得知 Nb 很有希望成为 β -Ga₂O₃ 的一种 n 型施主。

本章中, 我们用光学浮区法生长了不同浓度掺杂的 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶, 系统研究了 Nb 掺杂对 β -Ga₂O₃ 性能的影响。

4.1 Nb: β -Ga₂O₃ 晶体的生长

实验中使用纯度 99.9999% (6N) 的氧化镓 (Ga₂O₃) 粉末和纯度 99.99% (4N) 的五氧化二铌 (Nb₂O₅) 粉末, 按照不同的 Nb 掺杂浓度称量 Nb₂O₅ 和 Ga₂O₃ 原料, 混合均匀后, 按照 2.1.2 中所述的方法生长出 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶。在生长掺 Nb 氧化镓单晶时在料棒的底部容易形成白色羽状包裹物, 影响了晶体的生长, 需要合理设置生长速率与投料速率的关系, 使羽状物在完全包裹料棒前熔化, 稳定地生长出单晶。当掺杂浓度高于 0.8 mol% 时, 产生的羽状物太多而无法控制生长。掺杂浓度分别为 0.01 mol%、0.1 mol% 和 0.8 mol% 的 Nb: β -Ga₂O₃ 晶体照片如图 4.1 所示。

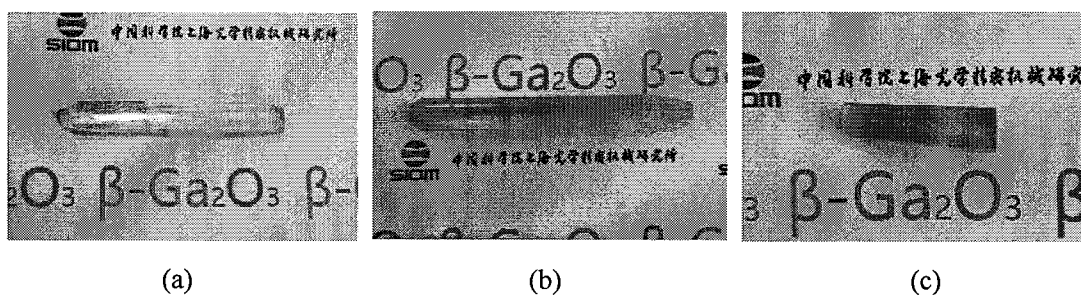


图 4.1 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶照片。(a) 0.01 mol%, (b) 0.1 mol%, (c) 0.8 mol% Nb: β -Ga₂O₃.

Figure 4.1 Photographs of Nb: β -Ga₂O₃ single crystals

从图 4.1 可以看出, 晶体的掺杂浓度不同, 颜色略有差异。当 Nb 掺杂浓度为 0.01 mol% 时, 晶体呈现淡蓝色, 随着掺杂浓度的增加, 晶体的颜色会加深,

当掺杂浓度达到 0.8 mol% 时，晶体颜色为深蓝色。

4.2 Nb: β -Ga₂O₃ 的 x 射线衍射分析

为了测试掺 Nb 后氧化镓的晶体结构是否会发生变化，是否存在其他杂相，实验中对生长的不同掺杂浓度的 Nb: β -Ga₂O₃ 晶体进行了 X 射线粉末衍射测试，得到衍射图谱如图 4.2 所示。结果显示掺杂晶体的衍射角以及相对强度与 β -Ga₂O₃ 晶体的标准衍射卡片 (JCPDS # 41-1103) 吻合，没有发现其它相的衍射峰存在，说明生长的 Nb: β -Ga₂O₃ 晶体结构完整，掺杂的 Nb⁵⁺ 取代了 Ga³⁺ 的位置，晶体仍然呈现 β 相。

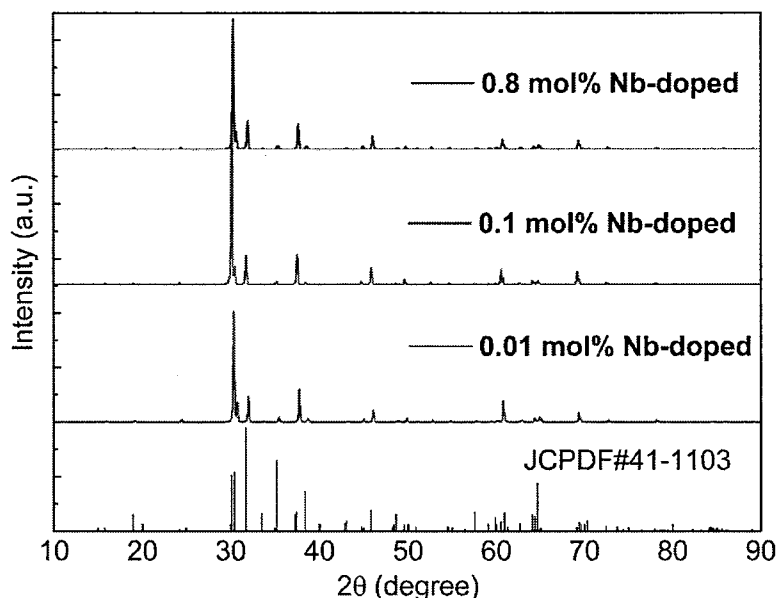
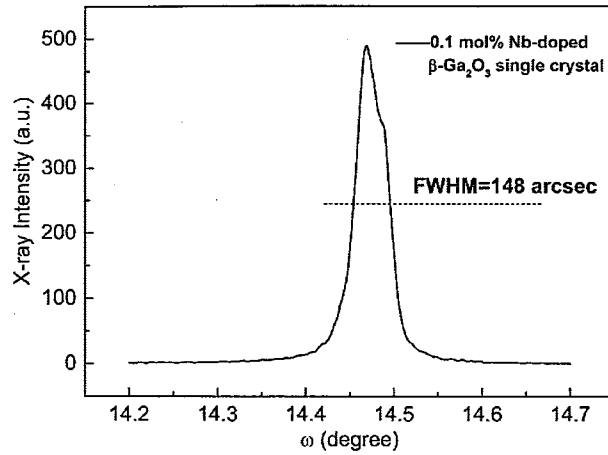


图 4.2 Nb: β -Ga₂O₃ 晶体粉末 XRD 图谱

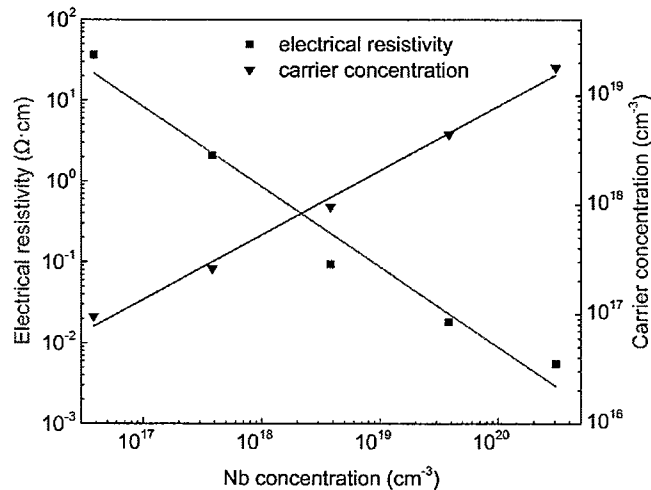
Figure 4.2 XRD patterns of Nb: β -Ga₂O₃ single crystals

X 射线双晶摇摆曲线是表征单晶结构完整度的另一个重要手段。实验中测试了 0.1 mol% 的 Nb: β -Ga₂O₃ 晶体 (100) 面的双晶摇摆曲线，结果如图 4.3 所示。可以看出双晶摇摆曲线的峰形完整，半峰宽为 148 弧秒，说明生长的 Nb: β -Ga₂O₃ 晶体属于单晶，而且晶体质量较好。

图 4.3 0.1 mol% 的 Nb:β-Ga₂O₃ 晶体 (100) 面双晶摇摆曲线Figure 4.3 X-ray rocking curve of 0.1 mol% Nb-doped β-Ga₂O₃ single crystal [(100) plane]

4.3 Nb:β-Ga₂O₃ 单晶的电学性能

为了测试 Nb:β-Ga₂O₃ 单晶的电学性能, 首先对生长的晶体进行切割抛光, 得到尺寸约为 5×5×1 mm³ 的 (100) 面 Nb:β-Ga₂O₃ 晶片。接着在晶片的四个角附近均匀地镀上铟电极, 形成一个规则的方形, 然后将晶片放入真空退火炉中在 800°C 下退火 30 分钟使电极形成良好的欧姆接触。使用霍尔测试仪测试了不同掺杂浓度的 Nb:β-Ga₂O₃ 单晶的电学性质, 所测试的晶体掺杂浓度从 10⁻⁴ 到 0.8 mol% 变化, 测试结果如图 4.4 所示。

图 4.4 Nb:β-Ga₂O₃ 单晶的电阻率和载流子浓度随掺杂浓度的变化图Figure 4.4 Relationship between Nb concentration and electrical resistivity and carrier concentration in Nb:β-Ga₂O₃ single crystals

测试出的 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶载流子类型都是 n 型, 这与理论预期相符。图 4.4 显示了 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶的电阻率和载流子浓度随 Nb 掺杂浓度变化的规律, 从图中可以看出晶体的电阻率随着掺杂浓度的增长而降低, 由 $3.6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 到 $5.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 变化范围超过四个数量级; 载流子浓度随掺杂浓度的升高而升高, 从 $9.55 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 增长到 $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。图 4.5 显示了 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶的迁移率随载流子浓度的变化规律, 图中显示晶体的电子迁移率随着载流子浓度升高有降低的趋势, 迁移率从 $80 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ 下降到 $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, 这是由于掺杂浓度的升高导致晶体内电离杂质散射增强, 电子的迁移率因此而降低。

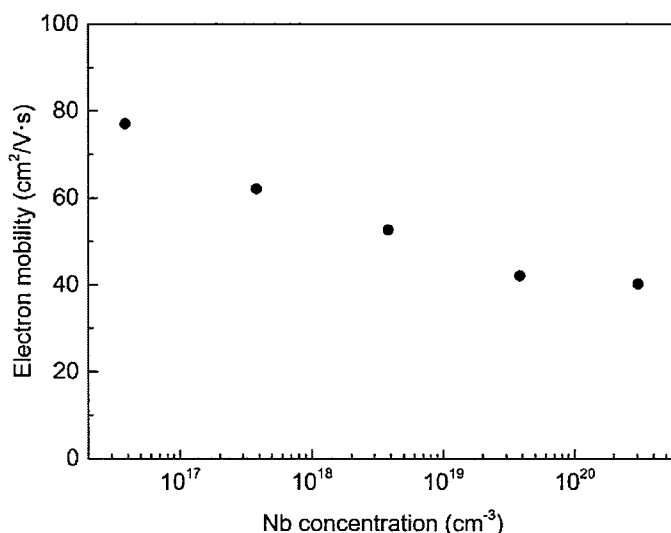


图 4.5 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶的电子迁移率随载流子浓度变化图

Figure 4.5 Relationship between Nb concentration and the electron mobility in β -Ga₂O₃ crystals

以上的结果显示 Nb 可以作为一种有效的 n 型掺杂元素来调控 β -Ga₂O₃ 单晶的电学性能, 晶体的电导率和载流子浓度会随着 Nb 掺杂浓度的增长而增长, 这从实验上证明了 Nb 可以在 β -Ga₂O₃ 晶体中形成浅能级 n 型施主。

为了确定 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶中 Nb 的实际浓度, 对 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶进行了电感耦合等离子体原子发射光谱测试 (ICP-AES)。图 4.6 显示了 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶的实际 Nb 浓度与原料中 Nb₂O₅ 的掺杂浓度的关系。从图中可以看出随着原料中 Nb 掺杂浓度的增大, 晶体中实际的 Nb 浓度也随之增大, 但是由于晶体生长的杂质分凝过程, Nb 的实际浓度会比理论掺杂浓度要低一些。由于掺杂浓度可以影响晶体的导电性, 因此可以说晶体的载流子浓度随着晶体内实际 Nb 浓度的变化而

变化。这个变化规律也表明晶体的电导率和载流子浓度可以通过原料的掺杂配比来控制，体现出 Nb 掺杂对氧化镓单晶电学性能的调控作用。

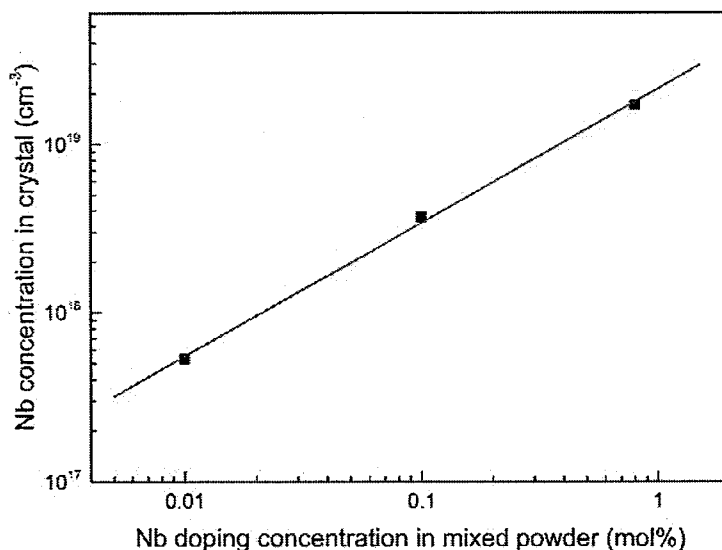


图 4.6 Nb:β-Ga₂O₃ 单晶中 Nb 的实际浓度与原料中 Nb 掺杂浓度的关系图

Figure 4.6 Relationship between Nb concentration in the crystals and Nb doping concentration in mixed powder

4.4 Nb:β-Ga₂O₃ 单晶的透射光谱

室温下对不同掺杂浓度的 Nb:β-Ga₂O₃ 和纯 β-Ga₂O₃ 单晶晶片进行透射光谱测试，测试的晶片厚度为 0.68 nm，测试波长范围是 200-2000 nm，结果如图 4.7 所示。从图 4.7 可以看出，Nb:β-Ga₂O₃ 单晶从紫外到可见光区域都展现出良好的透过率，对紫外光的透过波长可达 260 nm 附近。光谱在 260 nm 附近出现了吸收截止边，这是由于价带到导带之间的跃迁引起的本征吸收。与未掺杂的氧化镓晶体相比，Nb:β-Ga₂O₃ 单晶在红外区域的透过率有所降低，而且 0.8 mol% 掺杂的 Nb:β-Ga₂O₃ 单晶比 0.1 mol% 掺杂的晶体透过率更低。由于在红外区域的吸收不同，因此晶体的颜色会有差异，掺杂浓度高的晶体颜色更深一些，在红外区透过率的差异与晶体的电学性能有关。氧化镓晶体的红外吸收与晶体等离子体频率相关^[47]，随着自由载流子浓度的升高，相应的等离子体频率向更高能量转变，使晶体的光谱吸收区域转移到近红外区域，因此在 1000-2000 nm 范围会产生更强烈的吸收。Nb:β-Ga₂O₃ 单晶的透过率在红外区域的下降间接反映出晶体内载流子浓度的升高，体现了 Nb 掺杂对氧化镓晶体电学性能的调控。

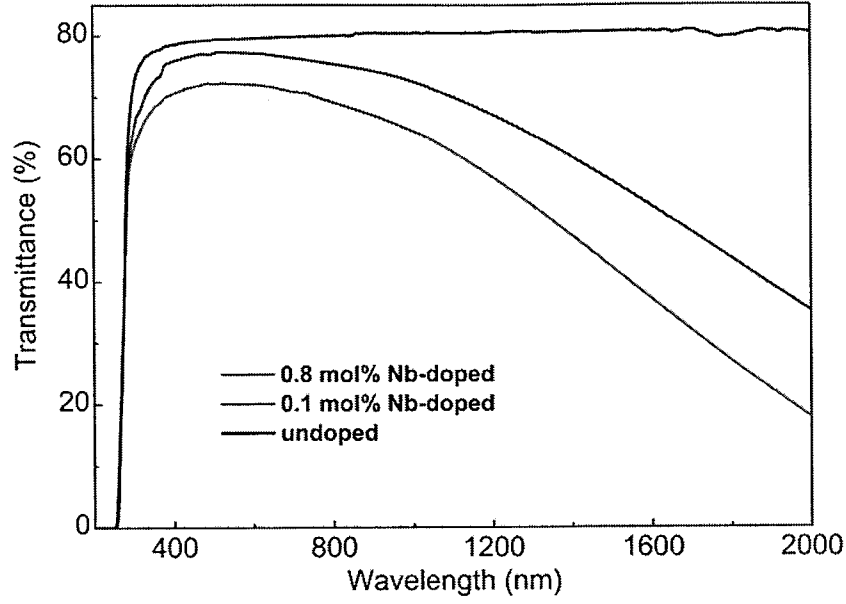
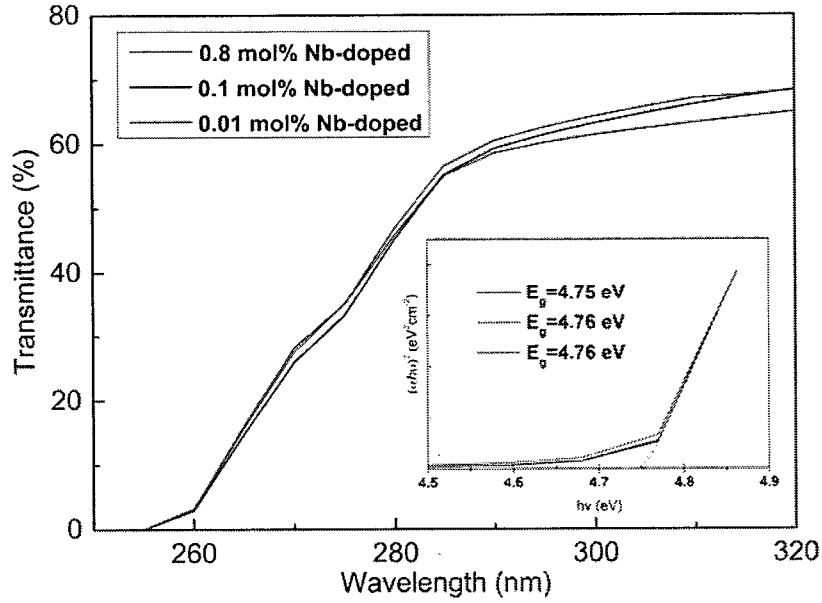

 图 4.7 Nb: β -Ga₂O₃ 和纯 β -Ga₂O₃ 单晶的透射光谱

 Figure 4.7 Optical transmittance spectra for undoped and Nb-doped β -Ga₂O₃ crystals

 图 4.8 不同掺杂浓度的 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶在吸收边附近的透射光谱，

 插图是相应的 $(\alpha hu)^2 \sim hu$ 关系图

 Figure 4.8 Optical transmittance spectra near absorption edge for Nb: β -Ga₂O₃ crystals

图 4.8 显示了不同掺杂浓度的 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶透射光谱在吸收截止边附近的情况，我们可以看到晶体在 275 nm 附近有一个吸收肩。275 nm 的吸收肩属于

本征吸收，源于电子从价带到导带的跃迁过程中受到 V_{Ga}''' 的微扰^[48]。实验中还研究了 Nb 掺杂对 β-Ga₂O₃ 禁带宽度的影响。在半导体中，本征吸收一般需要能量最大的辐射，与之对应的即为禁带宽度，也就是说当透过滤开始急剧下降时对应的电子跃迁能量就是禁带宽度^[49]。图 4.8 的插图是 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系图，通过外推法作出切线，可以看出切线与 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 曲线重叠得很好，这显示 β-Ga₂O₃ 的跃迁为直接跃迁，属于直接带隙半导体^[50]。Nb 的掺杂没有引起 β-Ga₂O₃ 禁带宽度的明显变化，禁带宽度估算为 4.76 eV 左右，与理论数据基本一致。

4.5 Nb:β-Ga₂O₃ 的荧光光谱

为了研究 Nb 掺杂对 β-Ga₂O₃ 晶体缺陷的影响，实验中对不同掺杂浓度的 Nb:β-Ga₂O₃ 单晶测试了荧光光谱，图 4.9 是 0.1 mol%、0.8 mol% 的 Nb:β-Ga₂O₃ 和未掺杂 β-Ga₂O₃ 晶体的荧光发射谱。根据相关文献报道^[51]，β-Ga₂O₃ 的荧光发射波长范围包含紫外、蓝光、绿光和红光发射，从图 4.9 中可以看出 Nb:β-Ga₂O₃ 的主要发射峰位于紫外和蓝光区域，这说明 Nb 掺杂抑制了 β-Ga₂O₃ 的绿光发射，这可能是由于掺杂后间接增强了非弛豫过程，从而抑制了氧化镓晶体中某些缺陷的发光^[52]。

将荧光光谱进行高斯拟合，得到两个中心波长在紫外区域 (UV', UV) 和一个在蓝光区域 (Blue) 的发射峰，拟合结果总结在表 4.1 中。(hν 代表发射光的能量，W 代表半高宽，A 代表峰的面积。) 通过比较发射荧光的强度 (峰的面积)，可以发现 UV 发射峰大致与 Nb 掺杂无关，而蓝色荧光的强度是随着 Nb 掺杂浓度的升高而降低。

表 4.1 Nb:β-Ga₂O₃ 单晶荧光光谱高斯拟合数据

Table 4.1 Photoluminescence emission bands according to the Gauss fit

Sample	UV'			UV			Blue		
	hν/eV	W/eV	A/a.u.	hν/eV	W/eV	A/a.u.	hν/eV	W/eV	A/a.u.
Undoped	3.76	0.34	5.45	3.33	0.70	128	2.90	1.17	173
0.1 mol%	3.75	0.30	13.7	3.32	0.69	143	2.88	1.15	130
0.8 mol%	3.66	0.39	20.7	3.35	0.62	122	2.95	1.08	84

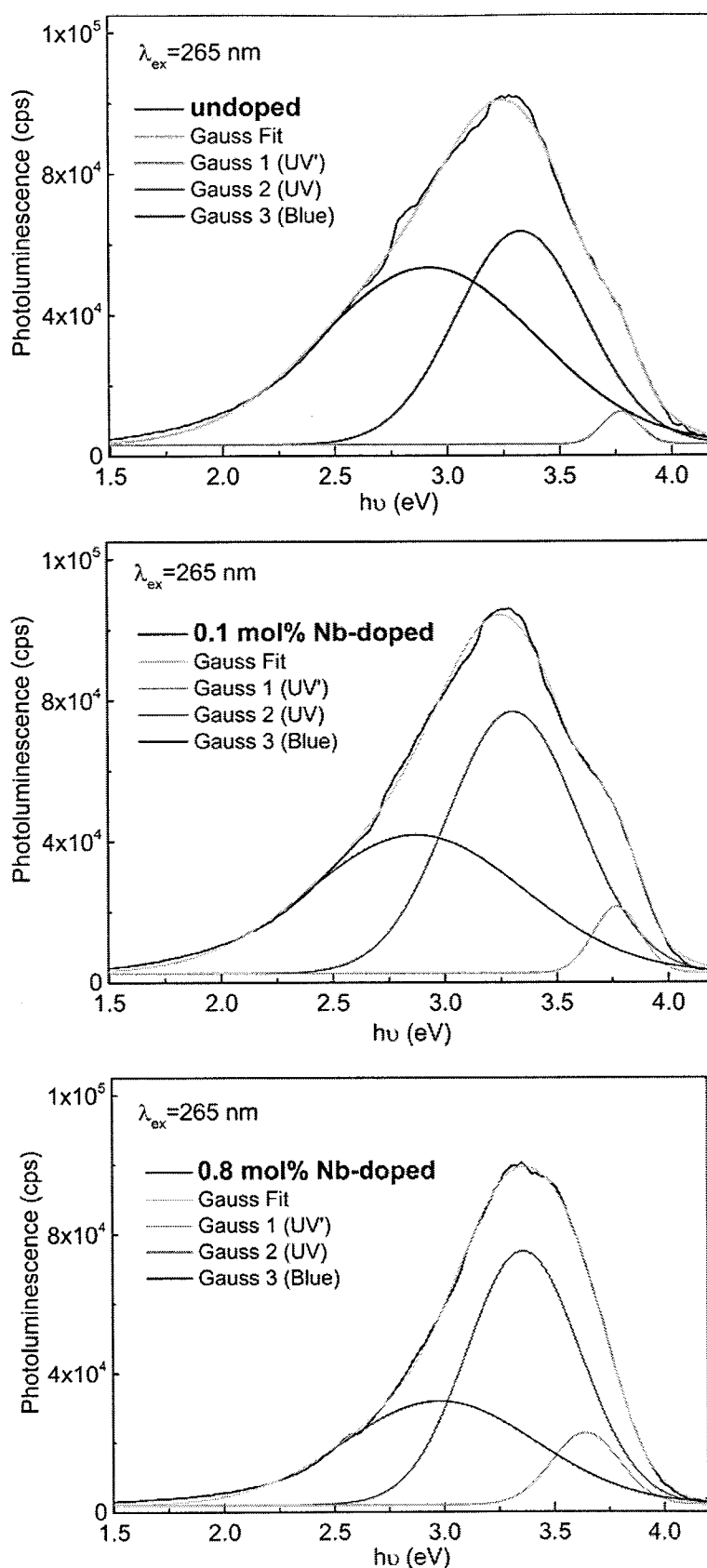

 图 4.9 Nb: β -Ga₂O₃ 和未掺杂 β -Ga₂O₃ 荧光光谱

Figure 4.9 Photoluminescence spectra of (a) undoped, (b) 0.1 mol% Nb-doped, and (c) 0.8 mol% Nb-doped β -Ga₂O₃ single crystals with fitting Gauss curves.

根据 T. Harwing^[53]等的报道, UV 荧光发射与晶体的生长过程和杂质的浓度无关, 而与自束缚激子的跃迁有关, 属于本征转变, 因此 UV 发射峰基本不受掺杂影响。蓝色荧光则是由施主受主对的复合而产生, 在 β -Ga₂O₃ 晶体中, 可能的施主是 V_O 和 Ga_i, 可能的受主是 V_{Ga} 和 V_O-V_{Ga} 复合对。T. Onuma^[54]等指出, 蓝色荧光的减弱与 V_O 有关。根据第一性原理计算, V_O 属于深能级施主, 形成能超过 1 eV, 但是带电荷缺陷的形成能与费米能级的位置有关。由于 Nb 掺杂会产生一个高的载流子浓度, 费米能级会向导带底移动, V_O 的形成能会随之增大, 因此晶体中 V_O 和 V_O-V_{Ga} 的浓度会减小, 导致蓝色荧光的发光强度减弱。

4.6 Nb: β -Ga₂O₃ 的深能级缺陷分析

深能级瞬态谱 (DLTS) 测试可以用来检测半导体材料中深能级杂质和晶体缺陷, 它可以得出深能级陷阱的诸多信息, 如陷阱浓度、陷阱上载流子的激活能以及陷阱中心对自由载流子的俘获截面等。

实验中采用 DLTS 测试方法对 0.1 mol% 的 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶的深能级缺陷进行了测试分析, 由于氧化镓目前无法制作出 pn 结, 因此选择了制作肖特基二极管来进行测试。首先在晶体上表面镀上一层 Ni/Au 薄膜电极形成肖特基接触, 然后在下表面镀上 Ti/Au 薄膜电极形成欧姆接触 (如图 4.10 所示)。在肖特基二极管上外加大小变化的反向脉冲电压, 使陷阱中心上被束缚电子产生热发射过程, 从而引起肖特基结内电容的变化, 通过测试电容的瞬态变化来确定深能级陷阱中心的能级和浓度。

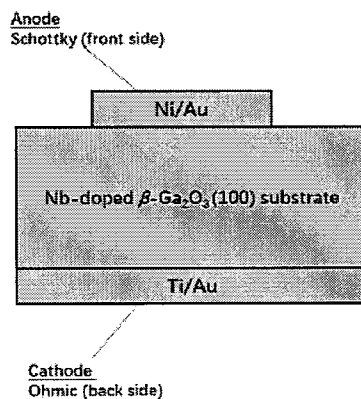


图 4.10 Nb: β -Ga₂O₃ 肖特基结示意图

Figure 4.10 Schematic cross section of Nb: β -Ga₂O₃ Schottky diode

肖特基结制作完成后,为了检测其接触效果,测试了 I-V 特性曲线,测试结果如图 4.11 所示。可以看到氧化镓肖特基结的 I-V 曲线在正偏电压下呈现指数关系,具有良好的整流特性,反向击穿电压小于 20 V,结果说明 Ga_2O_3 单晶基片与 Ni/Au 电极形成了良好的肖特基接触。

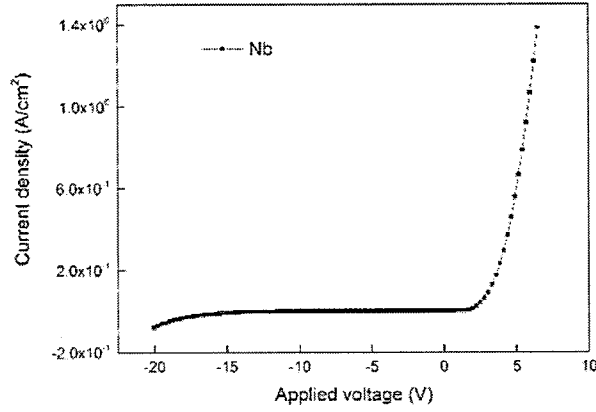
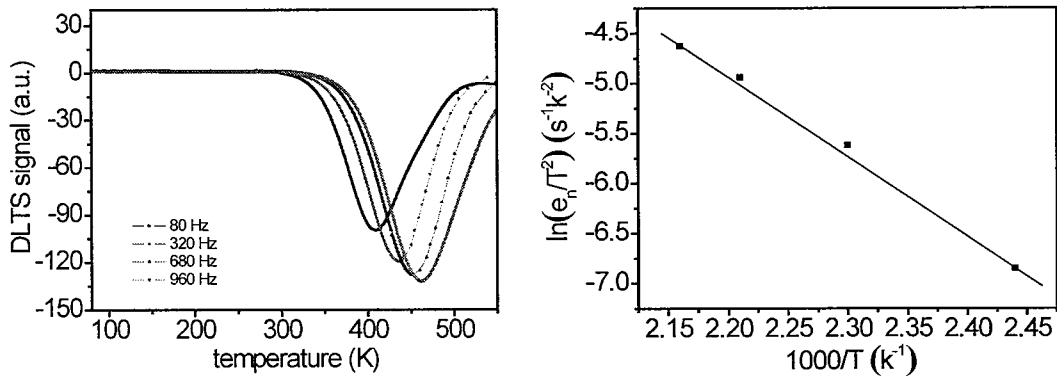


图 4.11 Nb:β- Ga_2O_3 肖特基二极管 I-V 特性曲线

Figure 4.11 I-V curve of Nb:β- Ga_2O_3 Schottky diode

利用 DLTS 在不同的率窗下测试了电容信号变化与温度的关系,结果如图 4.12(a)所示,峰值信号为负表明缺陷带正电。对结果进行 Arrhenius 分析得到如图 4.12(b)所示的热电子发射率随温度的关系,由拟合直线的斜率得到缺陷激活能为 0.70 eV,缺陷能级位于导带底下 0.70 eV 处,该缺陷对电子的俘获截面大小是 $1.34 \times 10^{-16} \text{cm}^2$,这个缺陷能级与相关文献^{[55] [56]}报道的结果相符合,一般认为它是氧空位导致的深能级缺陷,通过计算得到该缺陷的浓度为 $5.59 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 。



(a) Nb:β- Ga_2O_3 的 DLTS 信号图

(b) 深能级缺陷的 Arrhenius 图

图 4.12 Nb:β- Ga_2O_3 的深能级瞬态谱测试结果

Figure 4.12 DLTS spectra of Nb:β- Ga_2O_3 crystal

热释光是物体中以某种方式被激发存储了能量,在加热后以光的形式把能量再释放出来的现象^[57]。热释光与材料中的电子陷阱相联系,因此可用于测试分析材料中的缺陷能级。图 4.13 是热释光测试的 Nb:β-Ga₂O₃ 单晶的辉光曲线。

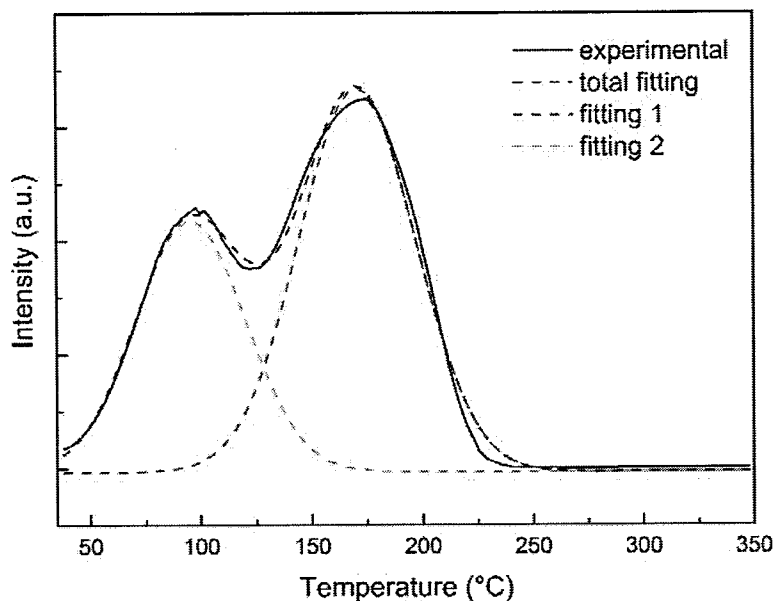


图 4.13 Nb:β-Ga₂O₃ 单晶热释光辉光曲线

Figure 4.13 Thermoluminescence spectra of Nb:β-Ga₂O₃ crystal

对辉光曲线拟合得到两个组成峰,峰值对应的温度分别是 95°C 和 171°C,根据 Chen^[58]给出的一阶动力学模型可以算出陷阱能级分别为 0.51 eV 和 0.70 eV。结合深能级瞬态谱分析,第二个峰对应的应该是氧空位缺陷;第一个峰对应的陷阱能级为 0.51 eV,根据 Irmscher^[56]等的报道该陷阱可能是由 H 间隙缺陷或是无意识的 Si 掺杂所导致的。

4.7 本章小结

本章主要研究了 Nb:β-Ga₂O₃ 晶体的生长、结构、光谱、电学性能和缺陷等性质,主要结论如下:

1. 使用高纯 Ga₂O₃ 和 Nb₂O₅ 为原料,采用光学浮区法生长了掺杂浓度为 10⁻⁴ 至 0.8 mol% 的 Nb:β-Ga₂O₃ 单晶,晶体质量较好。
2. 测试分析了晶体的 XRD 图谱,结果显示生长的 Nb:β-Ga₂O₃ 晶体结构并未发生变化,仍为单斜结构。0.1 mol% 的 Nb:β-Ga₂O₃ 晶体 (100) 面的双晶摇摆曲

线半高宽为 148 弧秒，表明晶体质量良好。

3. 测试了不同掺杂浓度的 Nb: β -Ga₂O₃ 单晶的电学性质，晶体的电阻率随着掺杂浓度的增长而降低，由 $3.6 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 到 $5.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，载流子浓度随掺杂浓度的升高而升高，从 $9.55 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 增长到 $1.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。结果表明 Nb 可以作为一种有效 n 型掺杂元素来调控 β -Ga₂O₃ 单晶的电学性能。
4. 对不同掺杂浓度的 Nb: β -Ga₂O₃ 和纯的 β -Ga₂O₃ 单晶晶片进行透射光谱测试，Nb: β -Ga₂O₃ 单晶在红外区的透过率随着掺杂浓度的升高而降低，这是由于掺杂导致晶体载流子浓度升高，使晶体在近红外区的吸收增强。
5. 实验中测试了 Nb: β -Ga₂O₃ 晶体室温下的荧光光谱，通过高斯拟合得到两个中心波长在紫外区域（UV'，UV）和一个在蓝光区域（Blue）的发射峰。结果显示 UV 发射峰与 Nb 掺杂无关，而蓝色发光强度随着 Nb 掺杂浓度的升高而降低。这是由于 V_O 的形成能增大，晶体中的 V_O 和 V_O-V_{Ga} 的浓度减小，导致蓝色荧光的发光强度减弱。
6. 使用深能级瞬态谱测试在 Nb: β -Ga₂O₃ 肖特基结上测试晶体的深能级缺陷，发现一个激活能为 0.70 eV 的深能级缺陷，分析认为它是氧空位缺陷，其浓度为 $5.59 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 。利用热释光测试了 Nb: β -Ga₂O₃ 晶体的缺陷，由辉光曲线可以得到两个缺陷能级分别为 0.51 eV 和 0.70 eV 的缺陷。第一个可能是 H 间隙缺陷或是无意识 Si 掺杂缺陷，第二个是氧空位缺陷，与 DLTS 测试结果相符合。

第5章 Ta: β -Ga₂O₃单晶的性能研究

Ta 作为 Nb 的同族元素有着相似的性质, 而且 Ta⁵⁺的离子半径与 Nb⁵⁺很接近。在本章中, 我们用浮区法生长了一系列 Ta 掺杂的 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶, 探索了 Ta: β -Ga₂O₃ 晶体的电学性能和光学性能。

5.1 Ta: β -Ga₂O₃ 晶体的生长

使用高纯 Ga₂O₃ (6N) 和 Ta₂O₅ (4N) 原料, 分别称量掺杂浓度为 0.0005 mol%、0.01 mol%、0.1 mol% 和 1 mol% 的 Ta₂O₅ 和 Ga₂O₃ 原料混合均匀, 按照 2.1.2 节描述的方法使用光学浮区法生长出 Ta: β -Ga₂O₃ 晶体。晶体照片如图 5.1 所示, 晶体尺寸为长度 30-40 mm, 直径 5 mm 左右。晶体的掺杂浓度不同, 颜色略显差异, 掺杂浓度越高, 晶体的淡蓝色会加深。

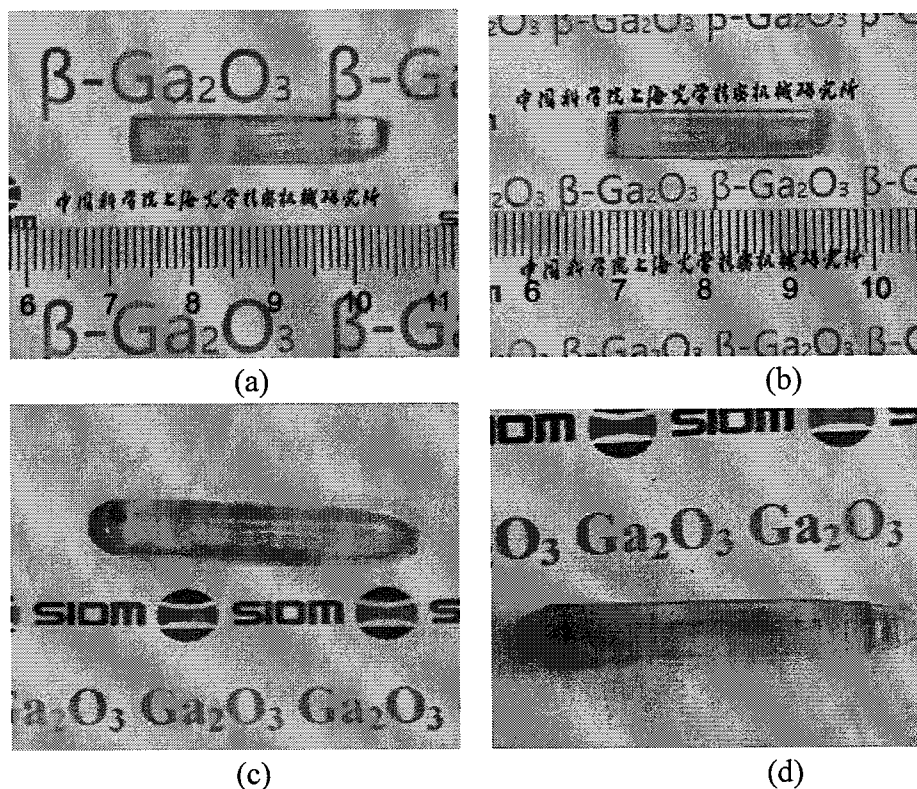


图 5.1 Ta: β -Ga₂O₃ 晶体照片。(a) 掺杂浓度 0.0005 mol%; (b) 掺杂浓度 0.01 mol%;
(c) 掺杂浓度 0.1 mol%; (d) 掺杂浓度 1 mol%。

Figure 5.1 Photographs of Ta: β -Ga₂O₃ single crystals

5.2 Ta: β -Ga₂O₃ 的物相分析

实验中对不同掺杂浓度的 Ta: β -Ga₂O₃ 晶体进行了 X 射线粉末衍射 (XRD) 测试, 结果如图 5.2 所示。Ta: β -Ga₂O₃ 晶体的衍射峰的位置与相对强度和 β -Ga₂O₃ 晶体的标准衍射卡片 (JCPDS # 41-1103) 吻合, 没有发现其它相的衍射峰存在, 仍然是 β 相的 Ga₂O₃ 单晶, 说明 Ta⁵⁺ 进入了 Ga³⁺ 格位, 生长的 Ta: β -Ga₂O₃ 晶体结构完整。

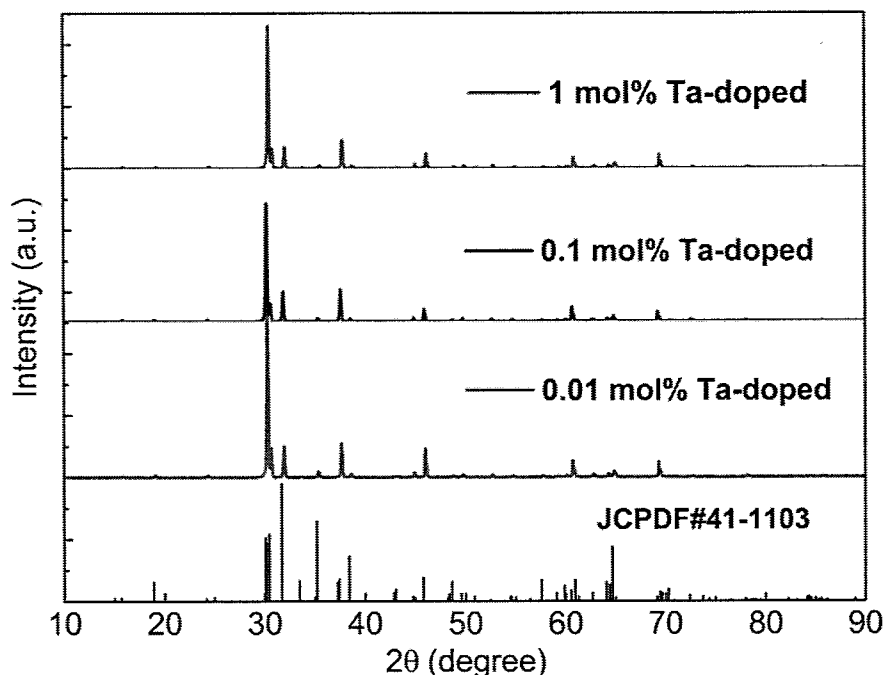


图 5.2 Ta: β -Ga₂O₃ 晶体粉末 XRD 图谱

Figure 5.2 XRD patterns of Ta: β -Ga₂O₃ single crystals

5.3 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶的电学性能

为了测试掺 Ta 对 β -Ga₂O₃ 单晶电学性能的影响, 在室温下对不同掺杂浓度的 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶进行了霍尔测试。测试前将晶体切割并精细抛光, 制成尺寸约为 5×5×1 mm³ 的 (100) 面晶片, 然后在晶片的四个角落上均匀地点上铟电极, 放在真空退火炉中在 800 °C 下退火 30 分钟, 使电极和晶体表面形成良好的欧姆接触。图 5.3 显示了测试出的 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶载流子浓度和迁移率随掺杂浓度的变化关系。

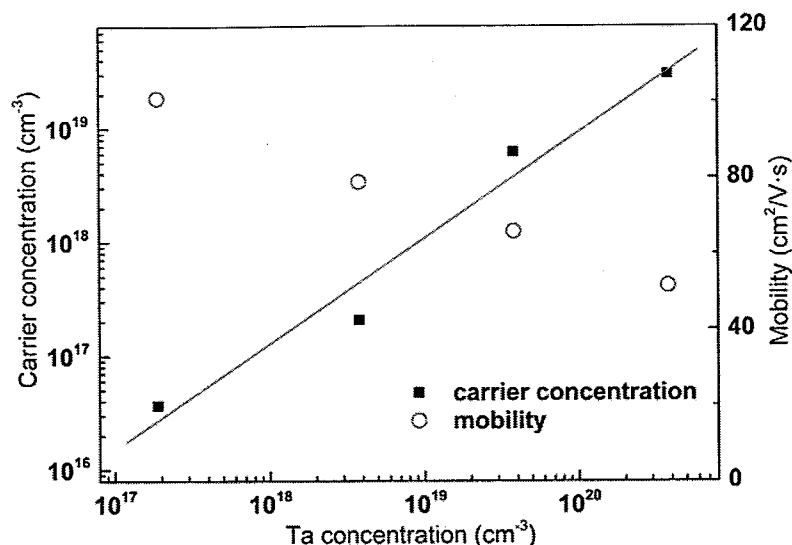


图 5.3 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶的载流子浓度和迁移率随掺杂浓度的变化关系

Figure 5.3 Relationship between Ta doping concentration and carrier concentration and electron mobility in β -Ga₂O₃ crystals

从图 5.3 可以看出 Ta: β -Ga₂O₃ 晶体的载流子浓度随着掺杂浓度的增加而增加, 由 $3.68 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 增长到 $3.01 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。晶体的电子迁移率随着载流子浓度的升高而降低, 从 $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ 下降到 $51 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, 这是由于掺杂浓度的升高导致晶体内部电离杂质散射增强导致的。从测试结果可以看出, Ta 掺杂可以在一定范围内调控 β -Ga₂O₃ 单晶的载流子浓度, 说明了 Ta 可以成为氧化镓的 n 型施主。

5.4 Ta: β -Ga₂O₃ 的 DLTS 测试分析

为了测试分析 Ta: β -Ga₂O₃ 的深能级缺陷, 实验中对 0.1 mol% 的 Ta: β -Ga₂O₃ 进行了深能级瞬态谱 (DLTS) 测试。测试 DLTS 需要在 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶衬底上制作肖特基二极管, 首先在晶片上表面镀上一层 Ni/Au 薄膜电极形成肖特基接触, 然后在下表面镀上 Ti/Au 薄膜电极形成欧姆接触。为了检测肖特基结的制作效果, 实验中测试了 Ta: β -Ga₂O₃ 肖特基二极管的 I-V 特性曲线, 测试结果如图 5.4 所示, 肖特基二极管的 I-V 曲线在正偏电压下呈现出指数关系, 反向击穿电压在 17 V 左右, 二极管具有良好的整流特性, 说明 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶基片与 Ni/Au 电极形成了良好的肖特基接触。

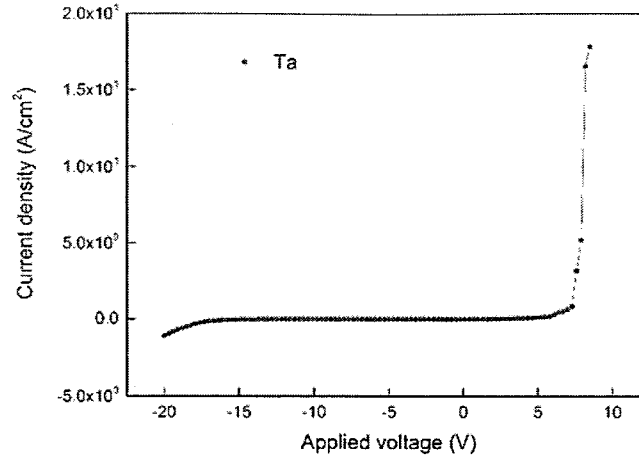
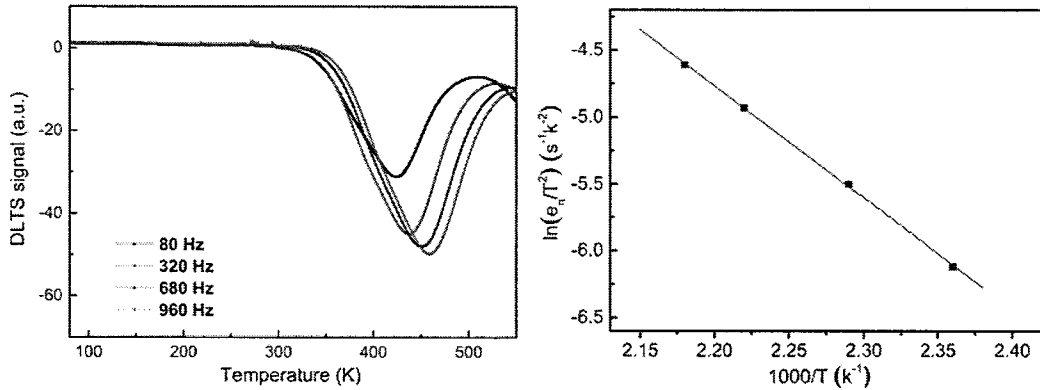

 图 5.4 Ta:β-Ga₂O₃ 肖特基二极管 I-V 特性曲线

 Figure 5.4 I-V curve of Ta:β-Ga₂O₃ Schottky diode

图 5.5(a) 是在不同的率窗下测试的电容信号变化与温度的关系。对结果进行 Arrhenius 分析得到图 5.5(b) 所示的热电子发射率随温度变化的关系, 计算拟合直线的斜率可以得到该缺陷的激活能为 0.73 eV, 也就是该缺陷能级的位置在导带底下 0.73 eV 处, 对电子的俘获截面大小是 $3.32 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, 这个缺陷与 Nb 掺杂的氧化镓晶体中测得的深能级缺陷类似, 应该是氧空位导致的深能级缺陷, 通过计算可以得到该缺陷的浓度为 $3.67 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。


 (a) Ta:β-Ga₂O₃ 的 DLTS 谱

(b) 深能级缺陷的 Arrhenius 图

 图 5.5 Ta:β-Ga₂O₃ 的深能级瞬态谱测试结果

 Figure 5.5 DLTS spectra of Ta:β-Ga₂O₃ crystal

5.5 Ta:β-Ga₂O₃ 单晶的透射光谱

实验中测试了不同掺杂浓度的 Ta:β-Ga₂O₃ 和未掺杂 β-Ga₂O₃ 单晶晶片的透

射光谱, 测试波长范围是 200-2000 nm, 结果如图 5.6 所示。从图中可以看出, Ta: β -Ga₂O₃ 单晶的吸收截止边在 265 nm 附近, 与纯氧化镓的禁带宽度大致符合。与未掺杂的氧化镓晶体相比, Ta: β -Ga₂O₃ 单晶在红外区的透过率有所降低, 而且随着掺杂浓度的增加透过率下降的更多, 这是由于载流子浓度的升高导致氧化镓晶体在近红外区域的光吸收增强。

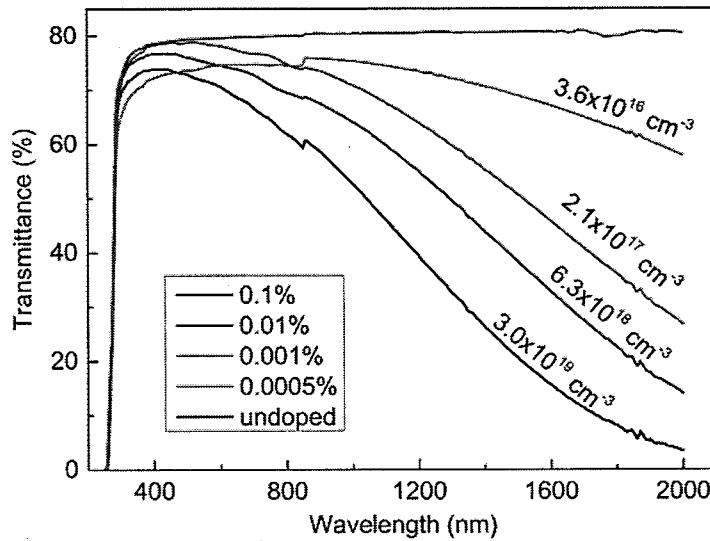


图 5.6 不同掺杂浓度的 Ta: β -Ga₂O₃ 和纯 β -Ga₂O₃ 单晶的透射光谱

Figure 5.6 Optical transmittance spectra for undoped and Ta-doped β -Ga₂O₃ crystals

5.6 Ta: β -Ga₂O₃ 的荧光光谱

为了测试分析Ta掺杂对 β -Ga₂O₃单晶荧光光谱的影响, 实验中对0.1 mol%的Ta: β -Ga₂O₃单晶测试了荧光光谱。图5.7是利用265 nm的激发光得到的Ta: β -Ga₂O₃单晶荧光发射谱, 对光谱进行高斯拟合得到2个发射峰, 峰值分别为386 nm和451 nm, 其中以在386 nm处的紫外发射峰为主。根据文献报道^[53]氧化镓荧光光谱中存在395 nm、471 nm、559 nm和692 nm这几个发射带, Ta: β -Ga₂O₃的紫外和蓝光发射峰与文献报道类似。紫外光发射被认为与晶体内的自束缚激子的跃迁有关, 属于本征转变, 不受掺杂和生长过程的影响。蓝光发射源于施主受主对通过隧道效应的复合发光, 发光强度会收到氧空位浓度的影响。与掺Nb的氧化镓荧光光谱相比, Ta: β -Ga₂O₃的发射谱上可以明显看到在558 nm处有一个发射峰, 说明Ta掺杂并未抑制 β -Ga₂O₃的绿光发射。根据Villora^[48]等的实验报道, 认为绿光发射是

由自陷态或束缚激子所引起的,属于本征发射,而红光发射是伴随着大量声子参与的比较相近的施主能级和受主能级间跃迁。所以Ta掺杂可能引起了氧化镓单晶中的自陷态或束缚态激子受激发射,导致出现了微弱的绿光发射。

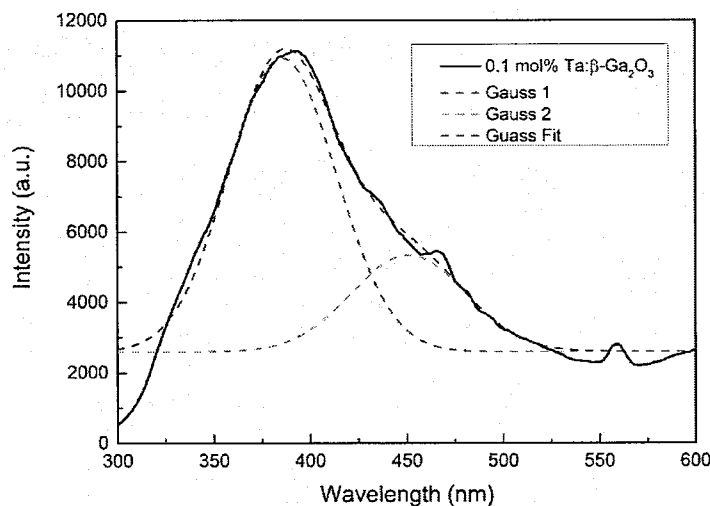


图 5.7 Ta: β -Ga₂O₃ 的荧光发射谱

Figure 5.7 Photoluminescence spectra of 0.1 mol% Ta-doped β -Ga₂O₃ single crystals

5.7 Ta: β -Ga₂O₃ 的拉曼光谱

实验中对掺杂浓度分别为 0.05 mol% 和 0.5 mol% 的 Ta: β -Ga₂O₃ 晶体做了拉曼光谱测试,为了对比分析,对未掺杂 β -Ga₂O₃ 和 0.1 mol% 的 Si 掺杂样品在同样的条件下也做了相同的测试,测试结果如图 5.8 所示。

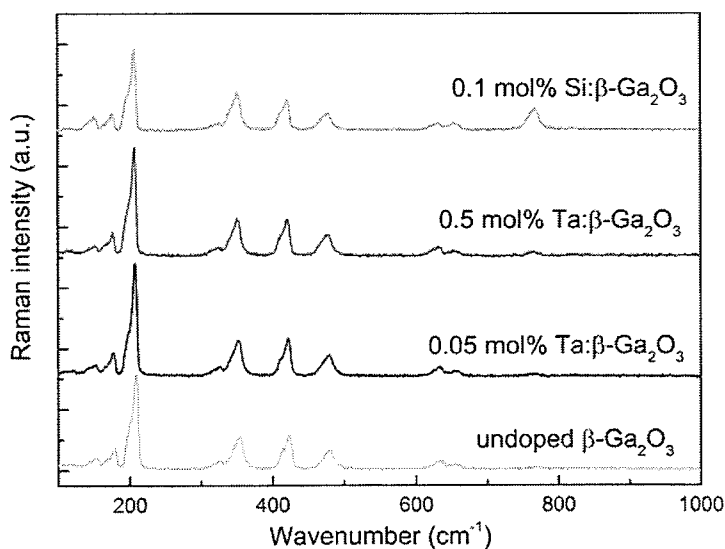


图 5.8 不同掺杂的 β -Ga₂O₃ 的拉曼光谱

Figure 5.8 Raman spectra of different doped β -Ga₂O₃ single crystals

通常认为在 200 cm⁻¹ 以下的拉曼峰是[GaO₄]四面体和[GaO₆]八面体链间的振动引起的, 310-480 cm⁻¹ 对应着[GaO₆]八面体的对称伸缩振动及弯曲振动, 而 500-800 cm⁻¹ 对应着[GaO₄]四面体的对称伸缩及弯曲振动^[59]。

对于掺杂浓度为 0.5 mol% 和 0.05 mol% 的 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶, 拉曼峰的个数没有发生变化, 但某些峰的强度与 Si 掺杂的 β -Ga₂O₃ 相比有一些明显的变化。位于 200 cm⁻¹ 以下的拉曼峰强度比未掺杂的 β -Ga₂O₃ 的峰强, 说明 Ta 掺杂对于 β -Ga₂O₃ 的[GaO₄]四面体和[GaO₆]八面体链间的振动有一定影响。位于 317 cm⁻¹、418 cm⁻¹ 及 475 cm⁻¹ 附近的拉曼峰相比于未掺杂晶体强度略有增加, 这些峰位对应[GaO₆]八面体的对称伸缩振动及弯曲振动。而位于 770 cm⁻¹ 附近的拉曼峰强度与未掺杂的 β -Ga₂O₃ 相似, 峰的强度基本为零, 而掺 Si 的 β -Ga₂O₃ 晶体的拉曼光谱在该峰位明显增强很多, 770 cm⁻¹ 的拉曼峰对应[GaO₄]四面体的对称伸缩振动, 由此推测 Ta 掺杂可能主要进入了[GaO₆]八面体。

5.8 本章小结

本章主要研究了 Ta 掺杂对 β -Ga₂O₃ 晶体的生长、结构、电学性质和光学性质的影响, 主要结论如下:

1. 采用光学浮区法生长了不同掺杂浓度的 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶, 晶体质量较好, 不同浓度的晶体颜色略有差异。
2. 测试了 Ta: β -Ga₂O₃ 晶体的 XRD 图谱, 晶相仍为 β 相, 表明 Ta⁵⁺ 进入了 Ga³⁺ 格位, Ta 掺杂并未改变 β -Ga₂O₃ 的晶体结构。
3. 测试了不同掺杂浓度 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶的电学性质, 结果显示晶体的载流子浓度随着掺杂浓度的增加而增加, 由 $3.68 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 增长到 $3.01 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; 电子迁移率随着载流子浓度的升高而降低, 这是由于掺杂后晶体电离杂质散射增强导致的。
4. 实验中制作了性能良好的 Ta: β -Ga₂O₃ 肖特基二极管, 在此基础上采用 DLTS 测试了 Ta: β -Ga₂O₃ 的深能级缺陷, 发现一个激活能为 0.73 eV 的深能级缺陷, 认为是氧空位导致的缺陷, 其浓度为 $3.67 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。
5. 测试了不同掺杂浓度的 Ta: β -Ga₂O₃ 的透射光谱, Ta: β -Ga₂O₃ 单晶相比于未掺

杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在红外区的透过率有所降低，而且随着掺杂浓度的增加透过率下降的更多，这是由于载流子浓度的升高导致在近红外区域的光吸收增强。

6. 实验中测试了 $\text{Ta}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的荧光光谱，除了在 386nm 和 451 nm 的紫外和蓝光发射峰，还可以看到在 558 nm 处有一个微弱的荧光发射峰，说明 Ta 掺杂可能引起了氧化镓单晶中的自陷态或束缚态激子受激发射。
7. 测试了 $\text{Ta}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的拉曼光谱，拉曼峰的个数没有变化。位于 200 cm^{-1} 以下的拉曼峰强度比未掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的峰强，位于 317 cm^{-1} 、 418 cm^{-1} 及 475 cm^{-1} 附近的拉曼峰相比于未掺杂晶体强度略有增加，而位于 770 cm^{-1} 附近的拉曼峰的强度基本为零，推测 Ta 掺杂可能主要进入了 $[\text{GaO}_6]$ 八面体。

第6章 总结与展望

氧化镓是一种新型宽禁带半导体材料,有很高的击穿场强和巴利加优值,并且在紫外到红外区域有良好的透过率,在功率半导体器件和深紫外光电子器件领域显示出巨大的应用前景。基于不同器件制作对氧化镓衬底材料导电性的要求,实现氧化镓晶体导电性的可控可调具有重要意义。

目前,在氧化镓晶体中实现有效掺杂改性的方案较少,主要文献多报道通过 Si、Sn 和 Ge 等实现 n 型掺杂,但是在掺杂过程中仍存在着一定的局限性。本文基于前期的实验基础和相关的理论计算结果,探索了过渡金属元素 Nb 和 Ta 掺杂来调控 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的电学性能,主要研究了 Nb 和 Ta 高价掺杂对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶性能的影响。下面对主要研究成果、论文创新点及需要进一步研究的问题作出总结。

6.1 主要结论

1. 采用光学浮区法生长了高质量纯 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶,晶体双晶摇摆曲线半高宽只有 83 弧秒,经过精细抛光后晶体表面粗糙度 RMS 仅为 0.15 nm。
2. 采用光学浮区法生长了不同掺杂浓度的 Nb: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶,晶体质量较好。研究了 Nb: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的电学性能,结果显示晶体的电阻率随着掺杂浓度的增长而降低,由 $3.6\times 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$ 减小到 $5.5\times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$,载流子浓度随掺杂浓度的升高而升高,从 $9.55\times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 增长到 $1.8\times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。表明了 Nb 可以作为一种有效 n 型掺杂元素来调控 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的电学性能。
3. 研究了 Nb: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的光学性能,由于载流子浓度的变化导致晶体在红外区的透过率随着掺杂浓度的升高而降低, $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系图显示晶体的禁带宽度并未发生明显变化。荧光光谱中的蓝色发光随着 Nb 掺杂浓度的升高而降低,这是由于载流子浓度的升高导致晶体内 V_O 的形成能增大, V_O 和 $\text{V}_\text{O}-\text{V}_\text{Ga}$ 的浓度会减小,导致蓝色荧光的发射强度减弱。在 Nb: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶衬底上制作了肖特基二极管,在此基础上利用深能级瞬态谱(DLTS)测试发现了一个激

活能为 0.70 eV 的深能级缺陷, 认为它主要是氧空位导致的深能级缺陷, 其浓度为 $5.59 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 热释光测试也证实了该缺陷的存在。

4. 使用光学浮区法生长了不同掺杂浓度的 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶, 并测试研究了晶体的电学性质和光学性质。结果显示 Ta: β -Ga₂O₃ 晶体的载流子浓度随掺杂浓度的升高而升高, 迁移率由于电离散射的增强而降低。采用深能级瞬态谱(DLTS)测试了 Ta: β -Ga₂O₃ 的深能级缺陷, 发现一个激活能为 0.73eV 的深能级缺陷, 经分析认为是氧空位导致的深能级缺陷, 其浓度为 $3.67 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。
5. 透射光谱显示由于载流子浓度的升高导致 Ta: β -Ga₂O₃ 单晶在红外区的透过率降低。荧光光谱中主要发射峰位于紫外和蓝光区域, 并发现了一个微弱的绿光发射峰, 推测 Ta 掺杂引起了氧化镓单晶中的自陷态或束缚态激子受激发射。在拉曼光谱中 Ta: β -Ga₂O₃ 的位于 770 cm^{-1} 附近的拉曼峰的强度为零, 位于 317 cm^{-1} 、 418 cm^{-1} 及 475 cm^{-1} 附近的拉曼峰相比于未掺杂晶体略有增强, 推测 Ta 可能主要进入了[GaO₆]八面体。

6.2 主要创新点

1. 针对现有 Si、Sn 等 n 型掺杂方案的局限性, 探索了高价过渡金属 Nb 离子对氧化镓晶体电学性能的调控, 通过实验证实了 Nb 作为氧化镓 n 型施主的可能性, 为氧化镓掺杂改性方案提供了新的方向和思路。
2. 提出通过掺 Ta 来改变 β -Ga₂O₃ 晶体的导电性, 通过掺杂提高了晶体的载流子浓度, 对于氧化镓基器件的研制具有重要意义。

6.3 对后续工作的建议

1. 对 Nb 和 Ta 掺杂调控 β -Ga₂O₃ 载流子浓度的机理缺乏系统全面的研究, 尚需对 Nb、Ta 掺杂的 β -Ga₂O₃ 单晶能级结构做进一步研究, 掌握基本载流子浓度调控规律、机制和原理。
2. Nb、Ta 掺杂氧化镓晶体的缺陷及能级结构尚不清晰, 需要进一步研究, 明确缺陷能级的形成机理, 掌握掺杂后所形成的多缺陷能级的基本结构, 构建合理的掺杂缺陷模型。

3. 需要探索大尺寸 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的生长, 尝试提拉法和导模法生长氧化镓, 为氧化镓的产业化应用做准备; 并进一步探索 Nb、Ta 在大尺寸晶体生长中的掺杂效果。
4. 需要在 Nb: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 Ta: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶衬底上制作器件, 探索其在器件方面的应用价值。