

密级:



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

硕士学位论文

光学浮区法生长 β -Ga₂O₃ 单晶及性能研究

作者姓名: 肖海林

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: 工程硕士

学科专业: 材料工程

研究所: 中国科学院上海光学精密机械研究所

2016 年 5 月

Growth and Characterization of β -Ga₂O₃ Single Crystals
by Optical Floating Zone Method

By
Hailin Xiao

A Dissertation Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Master of Engineering

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

May, 2016

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 光学浮区法生长 β -Ga₂O₃ 单晶及性能研究

专 业 材料工程

研究生姓名 肖海林

导师姓名 夏长泰 研究员

研究生入学时间 2013 年 9 月

2016 年 5 月 20 日

独创性声明

本人声明所呈的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院上海光学精密机械研究所或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究工作所做的任何贡献，均已在论文中做了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 肖海林

签字日期： 2016 年 6 月 3 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解中国科学院上海光学精密机械研究所有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子文件，允许论文被查阅和借阅。本人授权中国科学院上海光学精密机械研究所可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 肖海林

签字日期： 2016 年 6 月 3 日

指导教师签名： 马建

签字日期： 2016 年 6 月 3 日

日

学位论文作者毕业去向： 国企

工作单位： 合肥东方光电科技有限公司 电话： 15000992674

通信地址： 合肥市新站区龙子湖路668号 邮编： 230012

电子邮件地址： hlxiao2014@163.com

光学浮区法生长 β -Ga₂O₃ 单晶及性能研究

肖海林

导师: 夏长泰 研究员

摘 要

β -Ga₂O₃ 单晶的禁带宽度约为 4.9 eV, 是一种直接带隙半导体材料, 其物理化学性能优异。近年来, β -Ga₂O₃ 单晶的质量显著提高, 物性研究更加深入, 已开始在功率电子器件及深紫外光电子器件领域显示出重要的应用前景。

纯 β -Ga₂O₃ 单晶在本质上是绝缘体, 在还原性气氛下生长时由于形成了氧空位会具有一定的导电性, 但是这种导电性不稳定。为了获得导电性可控并稳定的 β -Ga₂O₃ 单晶, 本文尝试采用光学浮区法生长 Si: β -Ga₂O₃ 和 Sn: β -Ga₂O₃, 并分析了 Si⁴⁺和 Sn⁴⁺的掺杂对晶体光学性能及电学性能的影响。

由于禁带宽度的可调节性可以使得功率电子器件和紫外光电子器件的设计更加自由, 因此本文尝试通过掺杂 Al³⁺对 β -Ga₂O₃ 单晶的禁带宽度进行调节, 并研究了不同组分浓度对于混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ 光学性能的影响。

本论文的主要内容包括:

- 1) 利用光学浮区法生长了纯 β -Ga₂O₃ 单晶。利用双晶摇摆曲线和阴极荧光像来分析晶体的质量, 结果显示获得晶体的双晶摇摆曲线半峰全宽为 79.2", 晶体缺陷密度为 $6.51 \times 10^5/\text{cm}^2$ 。利用阿基米德排水法对所得晶体进行密度测定, 测量结果为 5.89 g/cm^3 , 与理论值相符。
- 2) 使用 SnO₂ 多晶粉末为掺杂剂, 利用光学浮区法生长了不同浓度的 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶。研究了 Sn⁴⁺掺杂对 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶性能的影响, 包括吸收光谱、拉曼光谱、荧光光谱和电学性能。
- 3) 使用单质 Si 粉末和 SiO₂ 多晶粉末为掺杂剂, 利用光学浮区法生长了 Si: β -Ga₂O₃ 单晶, 探讨了不同掺杂剂对 Si: β -Ga₂O₃ 单晶性能的影响, 包括吸收光谱、拉曼光谱和电学性能。
- 4) 利用光学浮区法生长了不同组分浓度的 β -(Al, Ga)₂O₃ 混晶, 探讨了组分浓度对 β -(Al, Ga)₂O₃ 混晶晶体结构及光学性能的影响。

关键词: β -Ga₂O₃, Sn: β -Ga₂O₃, Si: β -Ga₂O₃, β -(Al, Ga)₂O₃, 光学浮区法

Growth and Properties of β -Ga₂O₃ Single crystal by Optical Floating Zone Method

Hailin Xiao

Directed by: Prof. Changtai Xia

Abstract

The monocrystalline β -Ga₂O₃ is a semiconductor material with a wide bandgap of about 4.9 eV, also with outstanding chemical and physical properties. In recent years, β -Ga₂O₃ single crystals with higher crystalline quality have been obtained; researches on their physical properties have been done with more scientific depth; and consequently their significant application prospects in fabricating power electronic devices and deep ultraviolet optoelectronic devices have been demonstrated.

The main content is as follows:

- 1) β -Ga₂O₃ single crystal was obtained by optical floating zone (OFZ) method. The quality of the crystal was investigated by the X-ray rocking curve and cathodoluminescence. Results showed that the full-width at half-maximum (FWHM) was 79.2" and the defect density was $6.51 \times 10^5/\text{cm}^2$. The density of β -Ga₂O₃ single crystal was measured by means of Archimedes drainage method.
- 2) Sn: β -Ga₂O₃ single crystals with different Sn⁴⁺ concentration were grown by optical floating zone method. The influences of Sn⁴⁺ doping on optical and electrical properties were investigated.
- 3) Si: β -Ga₂O₃ single crystals with two different dopants (Si and SiO₂) have been gotten by optical floating zone method. The effects of different dopants on properties, e.g. absorption spectrums, Raman spectrums and electrical properties, were investigated.
- 4) β -(Al, Ga)₂O₃ mixed crystals with different Al³⁺ concentration were obtained by optical floating zone method. The effects of Al³⁺ doping on crystal structure and optical properties were investigated.

Key words: β -Ga₂O₃, Sn: β -Ga₂O₃, Si: β -Ga₂O₃, β -(Al, Ga)₂O₃, optical floating zone method

目 录

1	文献综述.....	1
1.1	氧化镓拟作功率器件.....	1
1.1.1	半导体材料简介.....	1
1.1.2	碳化硅材料及器件.....	2
1.1.3	氮化镓材料及器件.....	3
1.1.4	氧化镓材料及器件.....	5
1.2	氧化镓拟作氮化镓基 LED 衬底材料.....	7
1.2.1	衬底选择时应考虑的几个因素.....	7
1.2.2	几种主要的 GaN 外延衬底材料的比较.....	8
1.3	氧化镓拟作深紫外探测器.....	9
1.3.1	氧化镓基紫外探测器的研究背景.....	9
1.3.2	β -Ga ₂ O ₃ 基紫外探测器的优点.....	10
1.4	氧化镓拟作深紫外 LED.....	10
1.5	实验方案的确定.....	11
1.6	本课题的主要目的与研究内容.....	12
2	实验方法.....	13
2.1	光学浮区法生长 β -Ga ₂ O ₃ 单晶.....	13
2.1.1	光学浮区法概述.....	13
2.1.2	光学浮区法生长 β -Ga ₂ O ₃ 单晶工艺的流程.....	15
2.2	性能表征方法.....	16
2.2.1	X 射线衍射分析 (XRD).....	16
2.2.2	紫外/可见荧光发射光谱.....	17
2.2.3	吸收/透过光谱.....	17
2.2.4	激光拉曼光谱分析.....	18
2.2.5	阴极荧光光谱仪分析 (CL).....	18
2.2.6	原子力显微镜 (AFM).....	18
2.2.7	核磁共振光谱 (NMR) 分析.....	19
2.2.8	电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 分析.....	19
2.2.9	电学性能测试.....	19
3	纯 β -Ga ₂ O ₃ 单晶的生长及性能研究.....	21
3.1	纯 β -Ga ₂ O ₃ 单晶的生长.....	21
3.2	晶体缺陷观察.....	21
3.3	晶体高分辨率 X 射线研究.....	22
3.4	晶体密度测试.....	23
3.5	晶体表面表面粗糙度测试.....	24
3.6	晶体电学性能测试.....	24
3.7	本章小结.....	24
4	Sn: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的生长及性能研究.....	27
4.1	Sn: β -Ga ₂ O ₃ 的生长.....	27
4.2	Sn: β -Ga ₂ O ₃ 的物相分析.....	27

4.3	Sn: β -Ga ₂ O ₃ 吸收光谱分析.....	28
4.4	Sn: β -Ga ₂ O ₃ 的拉曼光谱分析.....	30
4.5	Sn: β -Ga ₂ O ₃ 实际掺杂浓度检测.....	30
4.6	Sn: β -Ga ₂ O ₃ 荧光发射光谱分析.....	31
4.7	Sn: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的电学性质.....	31
4.8	本章小结	32
5	Si: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的生长及性能研究	35
5.1	Si: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的生长	35
5.2	Si: β -Ga ₂ O ₃ 单晶的物相分析	35
5.3	Si: β -Ga ₂ O ₃ 拉曼光谱分析	36
5.4	Si: β -Ga ₂ O ₃ 吸收光谱分析	37
5.5	Si: β -Ga ₂ O ₃ 导电性分析	37
5.6	本章小结	38
6	混晶 β -(Al, Ga) ₂ O ₃ 的生长及性能研究	39
6.1	混晶 β -(Al, Ga) ₂ O ₃ 的生长.....	39
6.2	混晶 β -(Al, Ga) ₂ O ₃ 实际掺杂浓度的测定.....	40
6.3	混晶 β -(Al, Ga) ₂ O ₃ 的物相分析.....	40
6.4	混晶 β -(Al, Ga) ₂ O ₃ 的核磁共振光谱 (NMR) 分析	41
6.5	混晶 β -(Al, Ga) ₂ O ₃ 的透过光谱分析.....	42
6.6	本章小结	43
7	结论与展望.....	45
7.1	主要结论	45
7.2	论文创新点	46
7.3	展望	46
	参考文献	47
	肖海林在攻读硕士学位期间发表论文目录	51
	致谢	53
	肖海林个人简历	55

1 文献综述

1.1 氧化镓拟作功率器件

随着环境保护和节能减排压力的增加,能源利用效率已经成为制约我国经济持续高速发展的重要因素。目前全世界四分之三的电都是通过电力电子装置进行转换后使用的,而半导体功率电子器件及功率集成电路是电力电子装置的核心部件,故半导体功率电子器件的发展备受关注。

在半导体功率器件领域,仍然是 Si 双极型功率晶体管及 GaAs 高电子迁移率晶体管占主要地位。近来研究发现,宽禁带半导体具有击穿场强大、功率转换效率高、功率密度大及可在高温下工作等优点。因此,从社会需求和技术进步的角度看,以宽禁带半导体为基础的功率器件有望成为主流。

1.1.1 半导体材料简介

半导体材料是一类具有半导体性能(导电能力介于导体与绝缘体之间,电阻率约在 $10^7 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内),可用来制作晶体管、集成电路、电力电子器件、光电子器件的重要基础材料^[1]。半导体材料的种类较多,第一代半导体材料是以硅(Si)和锗(Ge)为代表的元素半导体,第二代半导体材料是以砷化镓(GaAs)和磷化铟(InP)为代表的化合物半导体,第三代半导体是以氮化镓(GaN)、碳化硅(SiC)、氮化铝(AlN)、氧化物(ZnO、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$)及金刚石为代表的宽禁带半导体(WBG)。

在 20 世纪 50 年代,锗半导体器件处于主导地位,但是其耐高温和抗辐射能力比较差。在 20 世纪 60 年代后期硅半导体器件克服了上述缺点,成功地制作了大功率的器件,促进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]。随着移动无线通信的飞速发展,以及以光纤通信为基础的信息高速公路和互联网的兴起,自 20 世纪 90 年代以来,第二代半导体材料成为了研究热点。该类半导体具有较高的电子迁移率和电子饱和漂移速度等特点,适合制作高速和超高速半导体器件,因此迅速占领了手机制造硬件市场^[3]。随着电子器件的使用条件越来越苛刻,对于半导体材料的要求也随之变高,即要求材料能够适应高频、大功率、耐高温及抗辐照等特殊环境,因此第三代半导体材料—宽禁带半导体材料应运而生。宽禁带半导体具有高电子饱和漂移速度、高热导率、功率密度大及高的临界击穿电压等特点,因此成为了工作频率高、开关速度快、输出功率大的微波器件和新型光电器件的理想材料,在汽车、通信、航空及石油开采方面有广泛的应用前景。

目前,宽禁带半导体材料和器件的研究主要集中于 SiC 和 GaN 技术,其中 SiC 技术最为成熟,已经实现无微管缺陷半绝缘 8 英寸 SiC 技术;GaN 技术应用广泛,尤其是在光电器件方面应用比较深入。

1.1.2 碳化硅材料及器件

碳化硅 (SiC) 属于 IV 族二元化合物半导体, 是碳 (C) 和硅 (Si) 元素唯一稳定存在的化合物。从晶体学的角度来考虑, 其基本的结构单元是 Si-C 四面体, 每个原子被四个异种原子包围, 原子间通过强的四面体 SP^3 杂化结合在一起, 并存在一定程度的极化, 这种方式的结合最终使得 SiC 有 200 多种晶体结构, 其中主要的结构有闪锌矿 (立方)、纤锌矿 (六方) 和菱形三种结构。通常将六方和菱形结构的 SiC 统称为 α -SiC, 立方结构的 SiC 称为 β -SiC。Si-C 四面体的二维密排结构可以看成是 Si-C 双原子层, 各种 SiC 多晶型体都是由相同的 Si-C 双原子层堆垛而成^[4]。不同晶型间的主要区别是在六方和菱形结构的 [0001] 和立方结构的 [111] 方向上, 具体如图 1。正是由于这种晶体结构特点, 使得 SiC 具有多种同质异构的结构。最常见的多型体有立方结构的 3C-SiC、六方结构的 4H-SiC 和 6H-SiC。

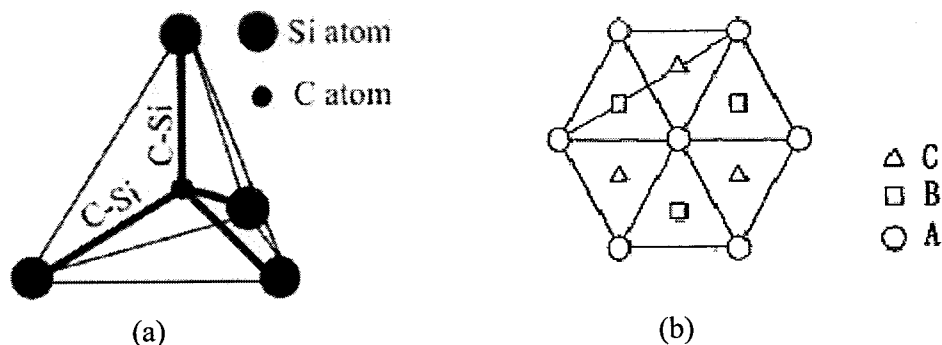


图 1 (a)基本的 Si-C 四面体; (b)源自不同位置的投影

SiC 为间接带隙半导体, 6H-SiC 的禁带宽度为 3.0 eV (414 nm), 4H-SiC 的禁带宽度为 3.23 eV (384 nm), 击穿强度为 4×10^6 V/cm, 热导率为 $4.9 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ ^[3], 蓝光的波长范围为 435~480 nm, 即 SiC 主要集中在蓝光波段, 正是由于这种性质, 使得 SiC 材料在近几年研究较多。利用其良好的热导性, SiC 器件应用在航空、航天探测器、卫星、核能开发、石油和汽车发动机、地热钻井勘探等需要高温 (350~500 °C) 的工作环境中; 利用其禁带宽度宽和高的化学稳定性, SiC 器件被应用在抗辐射领域; 利用其高的电子饱和漂移速度, 高频和微波 SiC 器件具有不可替代的优势; 利用其巨大的击穿场强, 高功率 SiC 器件在通信、广播电视和雷达等领域具有重要的应用前景。此外 SiC 晶体与氮化镓 (GaN) 晶体在晶格和热膨胀系数上相匹配, 以及具有良好的热导率, SiC 成为制造 GaN 发光二极管 (LED) 和激光二极管 (LD) 的优良衬底材料。

目前, 国际上提供商品化的 SiC 晶片的公司主要是 Cree 公司、Bandgap 公司、Intrinsic 公司、Nippon 公司、Dow Corning 公司、Sixon 公司及 Okmetric 公司等, 其中以 Cree 公司最强, 其 SiC 单晶水平可以代表国际水平。Cree 公司从 1993 年就开始出售 6H SiC 单晶晶片, 经过数十年的不断发展, SiC 材料的微管问题已基本解决, 陆续研发出了新品种, 晶型从 6H 发展到 4H, 电阻率从低阻变为半绝缘, 尺寸从 1-3 英寸发展 4 英寸。2010 年 8 月, Cree 公司展示了 6 英寸的 SiC 单晶衬底片, 而且该衬底片质量很高, 平均每平方厘米微管密度小于 10

个。2013 年, Cree 公司更是将功率元件用 6 英寸产品的微管密度降低到 1 个/cm², 平均水平为 0.5 个/cm² 左右, 较好时可达到 0.01 个/cm²。

SiC 器件具有高的击穿电压, 这使得在高掺杂浓度的情况下, 仍有一定的阻塞电压, 在使用过程中功耗较小; SiC 具有高的热导系数, 由此制备的 SiC 器件在使用过程中产生的热量可以很快消散, 延长了器件的使用寿命。因此 SiC 基金属氧化物场效应晶体管 (MOSFET)、整流器可以在更加宽的温度范围和更大的电压条件下保持良好的特性。目前 SiC MOSFET 飞速发展, 已经报道了多种 SiC MOSFET 结构, 包括 UMOS、VDMOS、LDMOS 及 UMOS ACCUFET 等。2008 年日本京都大学 Noborio 等^[5]报道了双 RESURF 结构 LDMOS, 该器件阻断电压为 1550 V, 比导通电阻为 54 mΩ·cm², 品质因子为 44 MW/cm²。

国内关于 SiC 的研究较晚, 中国科学院上海硅酸盐研究所和中国电子科技集团公司第十三研究所起步较早, 到目前为止已经积累了一定的材料和器件的制作经验。依托中国科学院物理所的技术支持, 天科合达蓝光半导体有限公司在 2006 年 9 月成立, 在中国具有自主知识产权的 SiC 晶体生长工艺的基础上研制出了第二代 SiC 晶体生长炉, 在国内首次建立了一条完整的从切割、研磨到化学机械抛光 (CMP) 的 SiC 晶片生产线, 并开发出了 SiC 晶片表面处理、清洗、封装等工艺技术, 实现了国产 SiC 晶片的销售。SiC 的一系列技术指标如生长速度、X 射线摇摆曲线半峰全宽 (FWHM)、微管缺陷密度等质量指标达到国际半导体协会的技术标准^[6]。经过数 10 年的研发, 天科合达现在已形成了一条年产 7 万片碳化硅晶片的生产线, 促进了我国第三代半导体产业的持续稳定发展, 取得了较好的经济效益和社会效益。

西安理工大学通过多年对大直径 SiC 单晶的生长的研究, 开发出了 SiC 晶体的生长工艺流程及设备, 具备了一定的设备和晶体生产能力。2006 年西安电子科技大学设计并制造了国内第一个增强型 SiC BCMOSFET^[7], 得到的 4H-SiC BCMOSFET 电流达到 1.5 mA, 跨导为 0.11 mS(120 °C), 最高有效迁移率为 90 cm²/Vs。这为 SiC 器件的进一步发展奠定了基础。到目前为止, 其自行研制的并且具有自主知识产权的 SiC 单晶生长设备和晶体生长工艺已经能够产出直径达到 58 mm 以内、长度达到 15 mm 以内的高纯 6H-SiC 体单晶。

国内若干研究机构、企业也参与 SiC 单晶的生产和研究, 或者自行研究、或引进设备进行生长。但是中国企业对 SiC 晶片的应用还是很少的, SiC 的下游产业企业还没有形成一定的规模, 整个产业链还未打通。因此, SiC 晶片的研究在国内还处于起步阶段。

1.1.3 氮化镓材料及器件

氮化镓 (GaN) 具有两种晶体结构, 分别为六方的纤锌矿结构和立方的闪锌矿结构^[8], 通常属于纤锌矿结构。闪锌矿结构的 GaN 属于亚稳相, 不易制备, 只有在衬底上异质外延才是稳定的。如图 2(a) 所示, 闪锌矿结构的 GaN 每个晶胞包含了 4 个 Ga 原子核 4 个 N 原子, 原子在晶胞中的位置和金刚石的很类似, 只是分别由 Ga 和 N 原子组成的面心立方格子沿着对角线方向平移 1/4 对角线长度互相套构而成。图 2(b) 是纤锌矿结构的 GaN, 该结构是 GaN 的稳定相, 通常在没有指明的情况下, 均默认为稳定相的纤锌矿结构的 GaN。纤锌矿结构的 GaN 具有六角晶胞, 每个晶胞含有 6 个 Ga 原子核 6 个 N 原子, 其结构是由 Ga 原子和 N 原子通过两套六方格子沿 c 轴方向平移 5c/8 套构而成。

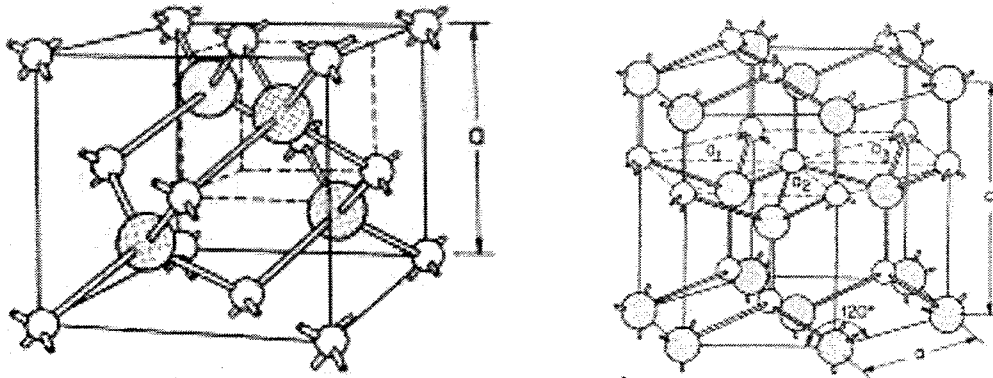


图 2 GaN 的晶体结构示意图。(a)立方闪锌矿结构；(b)六方纤锌矿结构

实际上闪锌矿结构的 GaN 和纤锌矿结构的 GaN 的结构是很相近的，不同的只是各自的紧密堆积方式不同，纤锌矿结构的 GaN (0001) 面沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向以 ABAB 顺序排列，而闪锌矿结构的 GaN (111) 面则沿 $\langle 111 \rangle$ 方向以 ABCABC 顺序排列。当 GaN 以 ABAB 的顺序排列时，GaN 在 (0001) 面内 Ga 和 N 原子分别排列在相间的平面内，导致原子的电荷不相等，从而形成了 GaN 的极性^[9]，具体的结构如图 3 所示。因为 GaN 是宽禁带半导体，极性太大，则较难以通过高掺杂来获得较好的金属-半导体的欧姆接触，这是 GaN 器件制造中的一个难题，故 GaN 器件性能的好坏往往与欧姆接触的制作结果有关。现在比较好的一种解决办法就是采用异质结，首先让禁带宽度逐渐过渡到较小一些，然后再采用高掺杂来实现欧姆接触，但这种工艺较复杂。总之，欧姆接触是 GaN 器件制造中需要很好解决的一个主要问题。

GaN 晶体具有优良的物理化学性质，在室温下不溶于水、酸和碱，且熔点高达 1700 °C，硬度较大，在高温环境下以较低的速率溶于碱溶液，在 H₂ 或者 HCl 的高温环境下才能出现不稳定性，在 N₂ 氛围下最为稳定。质量较差的 GaN 在 NaOH、H₂SO₄ 和 H₃PO₄ 环境下腐蚀较快，因此可以用来检测质量不高的 GaN。由以上基本性质可知，用氮化镓材料制备的器件具有耐高温、耐酸碱和抗外力变形等优越的性能。GaN 为直接带隙半导体材料，其禁带宽度为 3.39 eV，击穿场强为 3×10^6 V/cm，电子迁移率为 1000 cm²/V·s，相对介电常数为 9.0^[3]。因此，GaN 特别适合用于制作大功率器件以及高功率光电器件。

目前关于氮化镓单晶材料研究较多，美国、日本和欧洲的研究水平较高，都出现了生产 GaN 单晶材料的公司。美国有很多大学、研究机构和公司开展了 GaN 制备的研究，包括 TDI、Kyma、ATMI、Cree 及 CPI 等公司。目前，Kyma 公司通过氢化物气相外延技术已经能够生长出尺寸高达 6 英寸的 GaN 单晶衬底晶片，同时还研发出了体材料 c 面 GaN 单晶和非极性的 GaN 单晶衬底。日本研究 GaN 衬底材料的公司有佳友电工 (SEI)、日立电线 (Hitachi Cable)、日亚化学 (Nichia) 及三菱化学等。其中三菱化学制造的 GaN 衬底具有无层错、低位错密度 (10^5 - 10^6 cm⁻²) 及高热传导率等特点；极性的 GaN 衬底的尺寸已经达到 2 英寸，半极性和非极性的 2 英寸的 GaN 也已经实现量产；并且通过与蓝光 LED 之父中村修二合作，三菱化学通过液相沉积法已经成功生长出氮化镓晶体，该晶体尺寸达到了 2 英寸，从晶体中切割出的基板可用来生产 LED，其耗电量仅有蓝宝石的三分之一，制造成本也仅为现有的气相沉积法氮化镓晶体的 10%。欧洲研究 GaN 单晶的公司主要有波兰的 Top-GaN 和法国的 Lumilog 两家公司。

在实际应用中, GaN 的应用主要分为两个方面: 一方面是在高温高频、大功率工作条件下, GaN 材料可以取代部分 Si 和其他化合物半导体材料; 另一方面可以利用 GaN 材料的宽禁带及激发蓝光的性质而发展新的光电应用产品^[10]。在过去很长时间内, GaN 基微电子器件研究的主要代表是 AlGaIn/GaN 异质结场效应晶体管 (HFET)。但是 GaN HFET 器件采用金属作为栅极, 这会产生高的栅极漏电流, 降低器件的击穿电压, 影响芯片的功率特性和噪声特性。GaN 金属氧化物半导体场效应晶体管 (MOSFET) 采用绝缘材料作为栅极, 减少了漏电流, 提高了栅击穿电压, 因此 GaN MOSFET 成为了学者研究热点。2009 年 Niiyama 等^[11]报道了大功率 GaN MOSFET 器件, 其阈值电压为 3 V, 工作电流为 2.2 A, 击穿电压为 1550 V, 最高工作温度高达 250 °C。

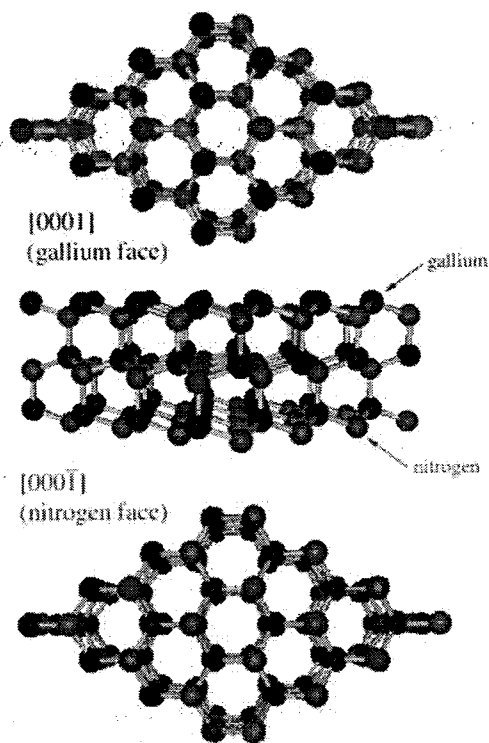


图 3 纤锌矿结构的 GaN 极性结构示意图

1.1.4 氧化镓材料及器件

早在 20 世纪 60 年代, Chase^[12]采用焰熔法成功地生长了 β -Ga₂O₃ 单晶, 由于该晶体易解理和易形成孪晶, 高质量晶体生长比较困难, 所以过去对其研究一直较少。近些年来, β -Ga₂O₃ 单晶质量显著提高, 物性研究更加深入, 其应用价值逐渐明朗起来, 引起了越来越多的学者关注。

β -Ga₂O₃ 属于单斜晶系结构, 空间群为 C2/m^[13], 其晶胞参数为 $a=12.23 \text{ \AA}$, $b=3.04 \text{ \AA}$, $c=5.08 \text{ \AA}$ and $\beta=103.83^\circ$ ^[14], 禁带宽度约为 4.9 eV^[15]。 β -Ga₂O₃ 的晶体结构如图 4 所示。从图 4 可以看到, 在其结构中[GaO₆]八面体构成的双链沿 b 轴方向排列, 链之间又以[GaO₄]四面体相连接, 进而形成所谓的“金红石带”。这种结构可以提高导带的曲率, 有利于自由载流子的迁移。纯 β -Ga₂O₃ 晶体导电能力

差,只是在生长过程中形成氧空位缺陷,氧空位进一步电离形成施主能级进入禁带中,因此晶体表现出了一定的导电性^[16]。但是这种因素引起的导电性并不稳定,与生长气氛有关,可控性较差,而且导电性通常很弱,电导率低于 $10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。因此,很多学者都采用掺杂高价元素来提高材料的电导率^[17-19],其中掺杂 Sn 和 Si 元素后晶体的电导率达到了 $50 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。与 SiC 和 GaN 不同的是, β -Ga₂O₃ 单晶可以采用浮区法^[20-23]、导模法^[24]和提拉法^[25]进行生长,这有助于获得高质量、大尺寸及低成本的单晶,为后期的 β -Ga₂O₃ 基器件发展奠定了坚实的基础。

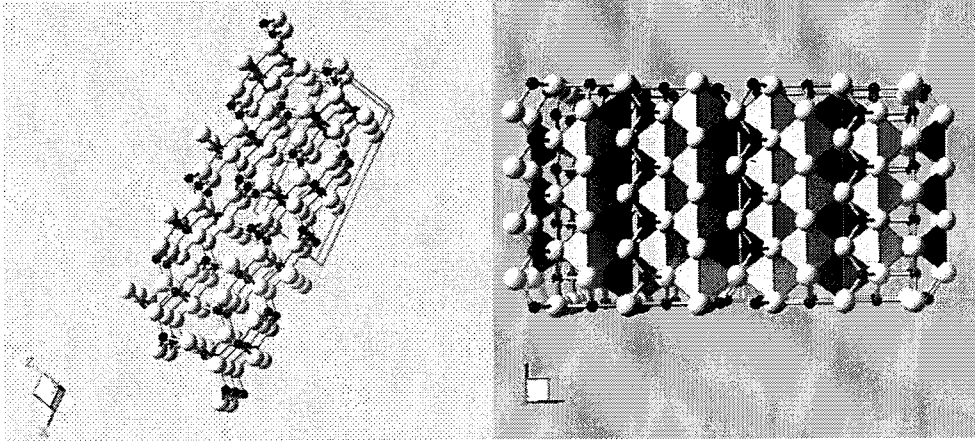


图 4 β -Ga₂O₃ 晶体结构示意图(a) 整体结构示意图 ; (b) (001) 面俯视图

研究表明, β -Ga₂O₃ 的击穿电压估计为 8 MV/cm, 达到 Si 的 20 多倍, 相当于 SiC 及 GaN 的 2 倍以上, 仅次于金刚石^[26] (见图 5)。在通常情况下, 半导体材料在功率半导体电子器件方面的应用价值都是由巴利加优值 (Baliga) 来综合评定。 β -Ga₂O₃ 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, 仅次于金刚石 (如表 1 所示)。这就意味着: 在制造相同耐压能力的功率器件时, 采用 β -Ga₂O₃ 研制的功率器件的导通电阻比采用 SiC 和 GaN 材料要低很多, 根据图 6 可以推测, 在相同的耐压条件下, β -Ga₂O₃ 制造的单极元件, 其导通电阻理论上可以降至使用 SiC 时的 1/10、使用 GaN 时的 1/3。图中的直线与巴利加优值的倒数相等。直线位置越靠近右下方, 制成的功率器件元件性能就越出色, 即具有更小的导通损耗和更高的功率转换效率。因此, β -Ga₂O₃ 功率器件将在电子电力领域具有诱人的应用前景。

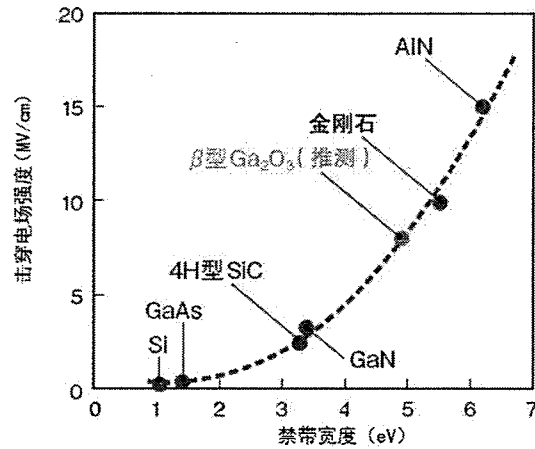
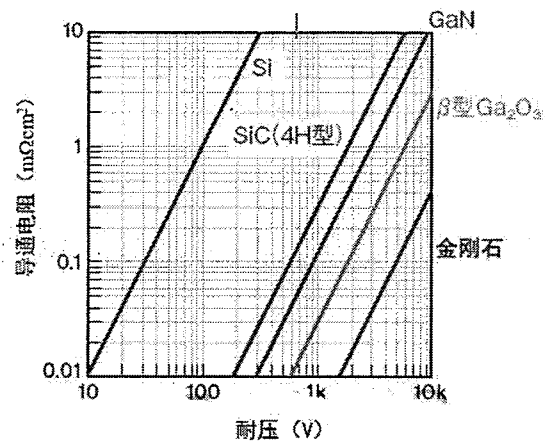


图 5 击穿电压与禁带宽度的关系

表 1 β -Ga₂O₃ 及主要半导体的材料性质

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 ^a ($\epsilon\mu E_b^3$)	1	340	870	24664	3444

a 直流, 低频率

图 6 β -Ga₂O₃ 功率电子器件导通电阻与其他半导体器件的比较

1.2 氧化镓拟作氮化镓基 LED 衬底材料

1.2.1 衬底选择时应考虑的几个因素

选择衬底时应该从材料的物化性能、加工特性、制备成本等方面进行综合考虑, 一般来说应该考虑以下几个因素^[27,28]:

- 1) 晶格匹配情况：衬底与外延膜的晶格失配率越小越好。晶格匹配包含两方面内容。一是面内的匹配情况，即在生长界面所在平面的某一方向上衬底与膜的匹配情况。二是沿衬底表面法线方向上的匹配情况，如果在这个方向上失配度太大，则衬底表面任何的不平或微小的起伏都可能引入缺陷，并扩展到外延膜中。
- 2) 热膨胀系数是否一致。衬底和外延膜的热膨胀系数越接近越好。如果二者相差过大，不仅可能使外延膜在生长过程中产生热应力和热位错，导致外延膜的开裂、起皱或剥落；还会使器件在运行过程中由于热膨胀失配产生热应力而损坏。
- 3) 衬底材料的化学稳定性和机械力学性能。衬底材料需要有足够好的化学稳定性，不能与外延膜发生化学反应或往外延膜扩散杂质离子，使外延膜质量下降。还要具有适中的硬度，便于加工成光滑平整的表面；要易于解理来获得激光腔面。
- 4) 材料的制备难易程度及成本。考虑到产业化发展的需要，衬底材料的制备要简便易行，且成本不能太高。
- 5) 外延生长技术的发展。这里主要指当时的外延生长技术是否能实现在该种衬底上的外延生长。外延生长技术的不断进步使人们选择衬底的范围逐渐增大。

1.2.2 几种主要的 GaN 外延衬底材料的比较

目前，可用于 GaN 外延衬底材料主要有以下几种：GaN、 α -Al₂O₃、MgAl₂O₄、 β -LiGaO₂、 γ -LiAlO₂、ZnO、Si、6H-SiC、MgO、GaAs 等。由于目前商用的主要衬底材料是 4H-SiC 和 α -Al₂O₃，因此，本文仅列出了 β -Ga₂O₃ 与这两种材料的比较^[29]。

1) 蓝宝石(α -Al₂O₃)

α -Al₂O₃ 单晶，即蓝宝石晶体。(0001)面蓝宝石是目前最常用的 GaN 的外延衬底材料。虽然(0001)面蓝宝石与 GaN 晶格的失配率高达 14%，但是由于其六方对称，熔点较高，具有良好的高温稳定性和机械力学性能，适合 MBE 和 MOCVD 的工艺要求。并且生产技术较为成熟，价格便宜，因此在工业化大规模 GaN 外延生长中，仍然是首选的衬底材料。

2) 6H-SiC

6H-SiC 作为衬底材料应用的广泛程度仅次于蓝宝石。同蓝宝石相比，6H-SiC 与 GaN 外延膜的晶格匹配(3.5%)得到改善。此外，6H-SiC 具有蓝色发光特性，而且为低阻材料，可以制作电极，简化器件的制备工艺，并使器件在包装前能够对外延膜进行完全测试；同时 6H-SiC 的层状结构易于解理，衬底与外延膜之间可以获得高质量的解理面，这将大大简化器件的结构；但是由于 SiC 属于层状结构，在衬底的表面常有台阶出现，给外延膜引入大量的缺陷的。

3) β -Ga₂O₃

β -Ga₂O₃ 是近年来提出用于 GaN 外延的新型衬底， β -Ga₂O₃ 是单斜晶系，与 GaN 的晶格失配率较小，仅 5%左右。 β -Ga₂O₃ 高温性能稳定，并且物理化学性质稳定，不溶于强酸强碱。 β -Ga₂O₃ 是目前所知道透过波长最短的透明导电氧化物，它结合了蓝宝石的透光性和 SiC 的导电性。因此，它是一种很有潜力的 GaN 衬底。

1.3 氧化镓拟作深紫外探测器

1.3.1 氧化镓基紫外探测器的研究背景

紫外线是指波长范围为 10 nm-400 nm 的电磁辐射。大自然中的紫外光主要来自太阳光,当日光透过大气层时,波长比 290 nm 短的紫外线会被大气层吸收。人工的紫外线光源多是气体的电弧放电。紫外线能促进一些化学反应发生,能使照相底片曝光,还能激发发光物质发光,例如常见的日光灯和黑光灯都是采用紫外线激发的。紫外线还有生理作用,能够杀菌、消毒、对皮肤病和软骨病等有一定的疗效。

以紫外线的波长为标准,对紫外线有如下分类^[30]:

表 2 紫外线的分类

名称	简称	波长 (nm)	光子能量 (eV)
长波黑斑效应紫外线	UVA	400-315	3.10-3.94
近紫外线	NUV	400-300	3.10-4.13
中波红斑效应紫外线	UVB	315-280	3.94-4.43
中波紫外线	MUV	300-200	4.13-6.20
短波灭菌紫外线	UVC	280-100	4.43-12.4
远波紫外线	FUV	200-122	6.20-10.2
真空紫外线	VUV	200-100	6.20-12.4
短波紫外线	LUV	100-88	12.4-14.1
超级紫外线	SUV	150-10	8.28-124
极端紫外线	EUV	121-10	10.2-124

波长在 200 nm 以下的紫外辐射只存于在大气层外的太空中,是由于大气热流层中的游离态的氧原子能够强烈的吸收电磁波的缘故。地球的对流层的上部的平流层中的臭氧层对波长在 300 nm 以下的紫外辐射也有较强的吸收作用,因此,只有 300 nm-400 nm 谱区紫外线能穿过大气到达地面,该谱区称为大气的紫外窗口,如表 2 所示。其中波长小于 280 nm 的谱段定义为日盲区^[31] (Solar-blind regime), 280-400 nm 谱区定义为可见盲区。

事实上,针对紫外辐射的探测器和成像仪的研发一直是光电子器件研究中的一个重要的方面。经典的光电倍增管(PMT)有诸如量子效率低下、工作电压较高、体积大、抗辐射性较差等很多不足;而硅基探测器的探测光谱主要在可见光区,要在前面装昂贵的滤光片,才能实现紫外谱段的日盲区探测。因此,市场上一直对性价比高的、固体型的紫外探测器存在非常大的需求。所以各国逐渐重视 GaN ($E_g=3.4$ eV)、金刚石 ($E_g=5.4$ eV)、SiC ($E_g=2.9$ eV)、AlN ($E_g=6.2$ eV)^[32]和 β -Ga₂O₃ ($E_g=4.9$ eV) 等具有宽禁带的半导体紫外探测器,进而开发更加高效、可工作在高温情况和更加可靠的紫外探测器。

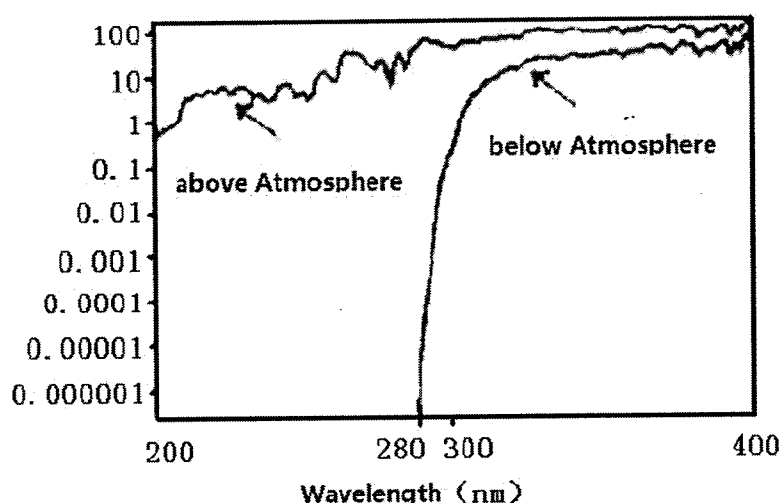


图 7 大气层以上、大气层以下的太阳的紫外辐射

1.3.2 β -Ga₂O₃ 基紫外探测器的优点

- 1) β -Ga₂O₃ 材料本身物理、化学性质稳定，局域高的击穿场强，高的热导率，对于抗辐射、耐高温的高频大功率器件及工作于紫外波段的光探测器，具有极大的发展空间和广阔的市场；
- 2) 4.9 eV (260 nm) 本征直接带隙具有深紫外探测、光响应能力，覆盖了大气臭氧层吸收光谱区 (230~280 nm)，是制作太阳盲区紫外探测器的理想材料之一。
- 3) β -Ga₂O₃ 单晶的禁带宽度可以通过掺杂 Al³⁺来扩展其禁带宽度，使得其覆盖的大气臭氧层吸收区域变的更大。

正是由于上述优点，从 2005 年开始，陆续出现使用 β -Ga₂O₃ 制作的紫外探测器， β -Ga₂O₃ 基 P 沟道场效应晶体管^[33]和 β -Ga₂O₃ 基场效应晶体管^[34]。因此， β -Ga₂O₃ 同样可以为日盲区紫外探测器的研制提供一种新的技术方案。

1.4 氧化镓拟作深紫外 LED

深紫外 LED 是指发光中心波长小于 300 nm 的发光二极管，它在杀菌消毒、聚合物固化、生化探测、非视距通讯及特种照明等方面都有巨大应用价值，因而近年来与此相关的研究非常活跃。相比于传统的紫外光源汞灯，紫外 LED 有着无汞环保、小巧便携、低功耗、低电压等许多优势。深紫外 LED 要求作为有源层的半导体材料禁带宽度必须大于等于 4.13 eV，在常见的半导体材料中，能满足这一要求的材料非常有限。因此，目前深紫外 LED 研制主要依赖 AlN-GaN-InN 体系（以下简称 GaN 体系），然而基于 GaN 体系的技术路线存在以下两方面的技术难题：

- (1) 为了满足基片透光性的要求，深紫外 LED 材料通常须生长在蓝宝石 AlN 等基片上，而材料异质外延生长技术难度偏大，造成材料的质量较差；
- (2) 为了实现深紫外发光，有源层 AlGa₂N 的 Al 组分含量通常应达到 45%-50%，高铝组分 AlGa₂N 材料还存在掺杂浓度低的问题，这也是造成深紫外 LED

电光转换效率普遍偏低（1%-2%）的主要原因。

经过十多年的发展，虽然取得了一些进展，但总体来看，基于 GaN 体系的深紫外 LED 技术还远未成熟。 β -Ga₂O₃ 的禁带宽度约为 4.9 eV，其吸收边对应于 260 nm 左右，因此，若采用基于 β -Ga₂O₃ 的技术方案研制深紫外 LED，则可采用 β -Ga₂O₃ 作为基片，利用同质外延方法生长有源层材料，材料质量可获得很大提高。因此， β -Ga₂O₃ 有可能成为突破深紫外固态光源的重要技术方案。

1.5 实验方案的确定

当前，SiC 和 GaN 是宽禁带半导体的主要代表，但是其发展并不顺畅，主要原因是高质量、大尺寸单晶制备困难。虽然 SiC 和 GaN 质量已经有了很大的突破，但是居高不下的成本阻碍了其在功率器件领域的发展。与 SiC 和 GaN 不同的是， β -Ga₂O₃ 单晶可以通过浮区法制备，虽然它的电子迁移率和热导率有些偏低，但是功率电子器件的工作频率本来就不高而且器件的性能很大程度上取决于材料的击穿电压，工作温度也控制在 200 °C 左右。因此性能参数的缺点对电子器件特性的影响不大。

由于 β -Ga₂O₃ 的禁带宽度约为 4.9 eV，其对应的吸收截止边为 260 nm，因此是制作深紫外探测器和深紫外 LED 的理想材料。

又由于 β -Ga₂O₃ 与 GaN 之间的晶格匹配失陪率较低约为 5% 左右，加上其透过波长是目前所知道的最低的透明导电氧化物，因此用 β -Ga₂O₃ 单晶作为 GaN 基 LED 的衬底材料，其兼具了蓝宝石的透明性和 SiC 的导电性，为制造垂直结构的 LED 提供了一种很好的解决方案。

基于 β -Ga₂O₃ 在上述应用方面的考虑，希望通过掺杂来扩大 β -Ga₂O₃ 单晶的禁带宽度，并且改善其导电性。

为了提高 β -Ga₂O₃ 的禁带宽度，选择 Al³⁺ 作为掺杂剂，原因是 Al₂O₃ 的禁带宽度很宽（体材料的 Al₂O₃ 禁带宽度约为 8.8 eV，而非晶态的约为 6.4 eV），并且 Al₂O₃ 与 Ga₂O₃ 的电子结构很相似，可形成 (Al, Ga)₂O₃ 合金。关于 (Al, Ga)₂O₃ 合金 Zhang 课题小组^[35]在实验上生长出了禁带可调增大的 (Al, Ga)₂O₃ 薄膜，郑树文博士^[38]在理论方面计算过 (Al, Ga)₂O₃ 合金的禁带宽度。但是还没有人报道过 β -(Al, Ga)₂O₃ 晶体的禁带调节，本文拟通过光学浮区炉生长 β -(Al, Ga)₂O₃ 混晶材料，希望扩大 β -Ga₂O₃ 的禁带宽度。

为了提高 β -Ga₂O₃ 的导电性，研究较多的是选择掺杂四价离子，其中包括 Ge⁴⁺^[12]、Ti⁴⁺^[12]、Sn⁴⁺^[14] 及 Si⁴⁺^[15]，但是只有 Sn⁴⁺ 和 Si⁴⁺ 掺杂后晶体的电导率发生了明显的改变，为此本文主要对上述两种离子进行分析。

表 3 Ga、Si 及 Sn 的离子半径

Atom	Valence	R4	R6	Average $\Delta R/R_{Ga}(\%)$
Ga	3+	47	62	
Si	4+	26	40	-40
Sn	4+	55	69	+14

表 3 及表 4 中分别列出了 Ga、Si 及 Sn 元素的半径及相应的蒸汽压。从元

素半径表中可以看出, 相同配位数的 Sn^{4+} 与 Ga^{3+} 的离子半径更接近, 失配较小, 因此 Sn^{4+} 相对 Si^{4+} 更容易进入 Ga^{3+} 的格位。从蒸汽压表中可以看出, Sn-O 的蒸汽压比较高, 而 SiO_2 的蒸汽压很低, 因此在生长过程中 Sn 很容易挥发, 实际掺杂浓度与名义掺杂浓度差别会很大。

因此, 本文选用了两种元素 Sn 和 Si 作为掺杂剂分别进行了光学浮区法生长。

表 4 不同元素对应的蒸汽压

System	Species	T (K)	P (atm)
Ga-O	Ga	2068	1.9048×10^{-4}
	Ga ₂ O	2068	1.3718×10^{-2}
	GaO	2068	1.885×10^{-5}
	O	2068	1.717×10^{-5}
Si-O	SiO ₂	2068	0.782×10^{-6}
	SiO	1685	0.897×10^{-2}
Sn-O	SnO ₂	1893	0.0114
	SnO	2068	0.806

1.6 本课题的主要目的与研究内容

综上所述, 掺杂的 β -Ga₂O₃ 单晶在光电子领域具有重要的作用, 无论是在功率电子器件、深紫探测器、深紫外 LED 还是 GaN 基 LED 衬底材料方面将体现出重要的实用价值。

由于禁带宽度的可控可以使得光电子器件的设计更加具有灵活性, 因此本文拟通过掺杂 Al^{3+} 来对 β -Ga₂O₃ 单晶的禁带宽度进行调节。同时由于纯的 β -Ga₂O₃ 单晶的导电性能很差, 因此拟通过掺杂四价离子 Sn^{4+} 和 Si^{4+} 来提高其电学性能。

本文的研究工作主要集中在以下几个方面:

- 1) 纯 β -Ga₂O₃ 单晶的生长及性能研究。
- 2) 浮区法生长 $\text{Sn}:\beta$ -Ga₂O₃ 单晶及性能研究:
 $\text{Sn}:\beta$ -Ga₂O₃ 单晶的浮区法生长; $\text{Sn}:\beta$ -Ga₂O₃ 单晶的物相分析、光谱分析、电学性能研究。
- 3) 浮区法生长 $\text{Si}:\beta$ -Ga₂O₃ 单晶及性能研究:
 $\text{Si}:\beta$ -Ga₂O₃ 单晶的浮区法生长; $\text{Si}:\beta$ -Ga₂O₃ 单晶的物相分析、光谱分析、电学性能研究。
- 4) 浮区法生长混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ 及性能研究:
混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ 的生长; 混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ 的物相及光谱分析。

2 实验方法

2.1 光学浮区法生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶

2.1.1 光学浮区法概述

2.1.1.1 光学浮区法简介

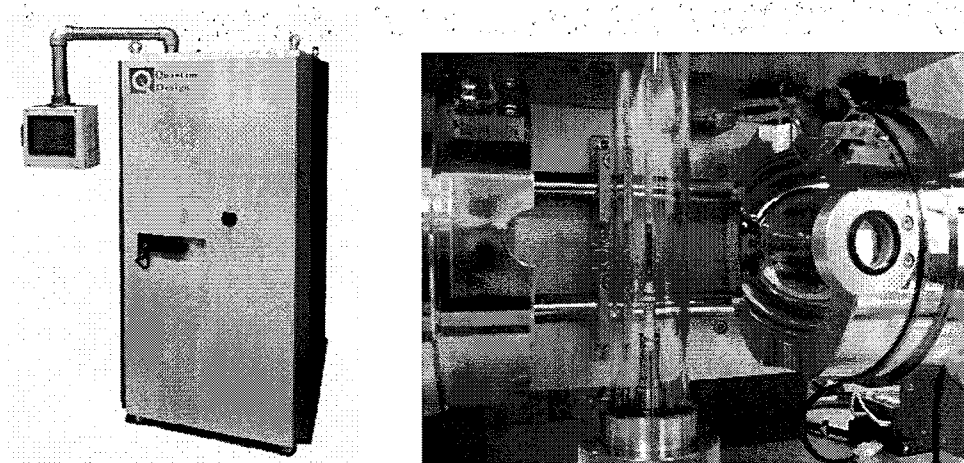


图 8 红外光学浮区炉的外部及内部照片

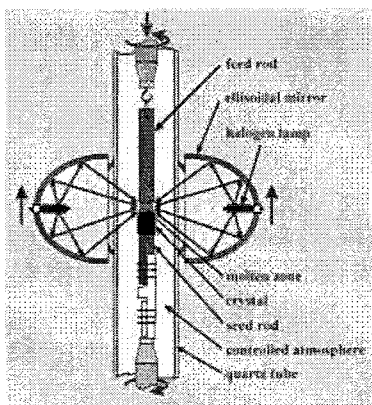


图 9 红外光学浮区炉晶体生长原理图

浮区法(Floating zone method)又叫区域熔炼(Zone melting technique), 是由 Keek 和 Golay^[36]于 1953 年创立的, 随后又有很多学者分别独立地提出了浮区法单晶生长技术^[37], 这加速了浮区法的发展。该方法在整个生长过程中的任何时刻

都只有一部分原料被熔融，熔区由表面张力及自身重力支撑。目前浮区炉的加热方式包括激光加热(laser)、高频加热(radio frequency)、电弧加热(electric arc)、等离子体加热(plasma)、电子轰击(electron bombardment)、电加热(electrically heating)和光学加热法(optical heating)；浮区炉的加热器从以前的单灯加热，过渡到两灯加热，再到后来的四灯加热。本实验所用的光学浮区炉为 Quantum Design 公司生产的型号为 IRF01-001-00（如图 8 所示），该型号的浮区炉有采用镀金双面镜（避免四镜加热带来的多温区点）、高反射曲面设计，最高温度可达 2100-2200 摄氏度。其生长设备原理图如图 9 所示。在光学浮区法生长过程中，原料棒被固定在浮区炉的上转杆上，籽晶被固定在浮区炉的下转杆上。红外卤素灯处在椭球的一个焦点上，在椭球的反射下汇聚在料棒的下端，此时料棒开始熔化，熔化的液滴通过与籽晶对接，形成一个稳定的熔区，在上下转杆的作用下，熔区内形成一个稳定的温度梯度，随着上下转动杆的转动及下降，结晶逐渐形成。

在用光学浮区炉进行晶体生长时，首先是要制得有一定强度^[39]的、形状均匀的适合生长的圆柱形料棒。料棒的制备可以通过铸造的方式获得，也可以通过提拉法从熔体中拉出。但是后者可能带来坍塌污染。如果料棒的直径不能均匀控制，晶体生长过程中熔区的稳定性也不好保证，这就使得晶体生长不易等径控制。为了消除由于料棒直径不均匀带来的晶体直径的变化，可以通过改变投料的速率来对熔区进行控制：

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

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

在浮区法生长过程中，熔区像液滴一样悬挂在料棒和籽晶之间，熔区的稳定性主要靠熔体的表面张力和重力的平衡来维持。表面张力的方向是指向熔体方向，使熔体保持圆柱状，而重力的方向则背离熔体，使熔体倾向于坍塌。在浮区法生长晶体的时候，熔体所能维持的高度 L 是有一定限制的，具体公式为^[40]：

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

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。

从可以看出，熔体的表面张力越大，熔体的密度密度越小，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。由于上述公式没有考虑实际生长中熔体的搅拌程度、原料棒的热导率等对熔体的影响，因此上式仅作为指导。

浮区法是通过上下转杆之间的相对转动来实现熔体的搅拌，达到混料均匀及消散熔体内的热量。本实验中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，界面的突起程度依赖于上下转杆的转速，当相对转速增加时，凸起程度降低。因此可以通过调节上下转杆的转速来维持一个合理的稳定的固液界面。通常情况下，上下转杆的相对转速在 30 rpm 左右，过高的相对转速要求熔体有较高的表面张力，而浮区法中熔区是靠熔体的表面张力和重

力维持平衡的,过高的表面张力对熔区的稳定性不利;另一方面,熔体的物质传输是靠上下转杆的转动来传递的,过低的转速会使得晶体中物质不均匀。所以上下转杆的相对速度过低同样不利于晶体的生长。因此,在实际晶体生长过程中,要根据经验,合理的调节上下转杆的转速。

2.1.2 光学浮区法生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶工艺的流程

光学浮区法生长氧化镓单晶主要包括陶瓷料棒的制备的单晶的生长。

2.1.2.1 陶瓷料棒的制备流程

如第 1 章所述,在红外光学浮区法生长单晶的过程中,陶瓷料棒制备的好坏直接影响着生长晶体的质量,因此好的陶瓷料棒料棒的制备很重要。

在制备料棒之前首先要了解的是原料的特性,比如原料的熔点及热稳定性等。如果原料在烧结过程中性质比较稳定不挥发,那么料棒的制备过程会比较简单;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。所以料棒的制备要综合考虑,最终选择一个合适的烧结工艺。

在本实验中,陶瓷料棒的制备经过以下流程:原料的称量、球磨混料、手工捏棒、冷等静压压实及马弗炉中烧结。

按照比例称量原料后放入聚四氟乙烯球磨罐中,加入玛瑙球磨子和无水乙醇,后球磨 24 h 后取出放入 80 °C 烘箱中干燥 12 小时使酒精完全挥发。球磨可以使原料更加细腻,加入酒精能够使原料混合更加均匀。烘干后的原料,用漏斗引导进入已经用酒精擦拭干净的长条气球橡胶磨具中,经过手的反复捻搓,排除原料中的空气,然后继续灌料。最终捏制的料棒直径大约 10 mm,长度 80 mm,用手捏住料棒一端,圆柱状的料棒保持水平不下垂,料棒直径均匀。捏制得料棒需经过滚圆处理,这样能够使橡胶磨具中的原料的应力得到释放,并使料棒直径相同。滚圆处理后,放入冷等静压机中,在 120 MPa 的压力下保持 5 分钟后缓慢释放压力后取出,然后破除橡胶气球取出料棒。此时的料棒在冷等压机的作用下已经有了一定强度,但是内部还有大量的气体,致密度很低,还需要放入马弗炉中进行烧结。烧结的氛围为空气,烧结温度 1400 °C,烧结时间 15 h,烧结完成后缓慢降温至室温,然后取出料棒,最终得到的陶瓷料棒为直径 7-8 mm,长度 70-90 mm 的正圆柱状陶瓷化的料棒,料棒内空气含量大大降低,料棒的强度得到大大提高。值得注意的是:在冷等静压压实后的料棒应该尽快进行烧结,因为长时间的放置,会使料棒的致密度下降变得松软,有时还会出现弯曲。

2.1.2.2 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的生长

烧好的陶瓷料棒用铂金丝吊在浮区炉的上转杆上,籽晶用铂金丝捆绑在下转杆上,通过调节上下转杆,使原料棒和籽晶基本挨着。然后调节上下转杆,装上石英玻璃管作为反应室,根据生长晶体的需要通入不同的气体,本次氧化镓晶体的生长,通入的为干燥的空气,关闭反射腔镜和炉门。

然后开机,依次打开控制面板上的冷却液、风扇及加入光源,调节料棒和籽

晶的位置,使它们处于光源的焦点上,然后设定晶体生长的转速及陶瓷料棒、籽晶的下降速率和程序的升温曲线。

当程序达到升温曲线最高电压的时候,暂停程序,改为手动控制升温,当从显示屏上看到晶体上端出现液体时,调节料棒使其与籽晶对接,待熔区稳定后开始生长晶体。

2.1.2.3 β -Ga₂O₃ 单晶样品的制备

生长的 β -Ga₂O₃ 单晶具有择优取向,沿着 b 轴生长的氧化镓单晶,可以清晰的看到两个平行的 a 面(氧化镓晶体的解理面),使用金刚石线切割机对晶体切割,最终得到的晶体大小为 $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ 左右的方形 a 面氧化镓晶片,切割的晶体通过机械抛光最终制成符合光学测试要求的晶片。

2.2 性能表征方法

2.2.1 X 射线衍射分析 (XRD)

X 射线是一种波长很短(约为 $20 \sim 0.06 \text{ \AA}$)的电磁波,当 X 射线通过晶体时能产生衍射效应。X 射线衍射被广泛应用于晶体结构的测定,根据衍射图谱能够表征晶体的晶面取向程度、晶体的结晶度、晶格畸变、应力及晶粒的大小等,还可以判定晶体中是否存在第二相。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。

图 10 是 X 射线衍射的布拉格衍射示意图,当 X 射线照射到样品晶体上时,由于组成晶体内部的原子的周期性排列,并且其周期性排列的周期与入射 X 射线的波长在一个量级上,因此不同原子散射的 X 射线之间相互干涉,当 X 射线的入射角满足布拉格公式的时候,干涉加强,形成强烈的衍射峰,根据衍射峰的位置通过计算得到衍射晶面间距,通过比对各个衍射峰对应的面间距和某个晶体的标准 JCPDF 卡片,就能够确定该晶体的结构信息。

本实验所采用的衍射仪为日本 Rigaku 公司生产的型号为 Ultima IV 的 X 射线衍射仪,仪器的参数为 Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射,波长为 $1.54060 \text{ \AA}$, θ - 2θ 扫描模式,运行管电压为 40 kV ,管电流为 40 mA 。

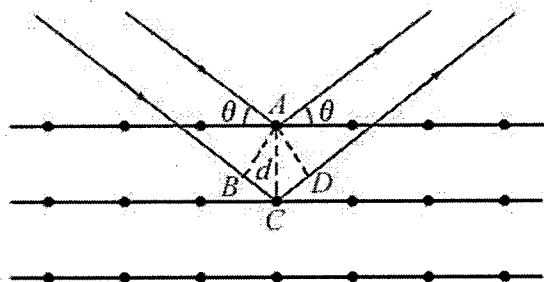


图 10 X 射线衍射的布拉格衍射示意图

双晶摇摆曲线可以反映晶体中位错密度、晶面弯曲、大角度晶界和镶嵌结构等信息，同时也包含表面质量如表面损伤等信息，它能够精确地测量晶体中点阵常量的微小变化，如位错周围的应力场，晶体成分波动或者杂质分布起伏引起的点阵微小变化和倾斜以及曲率半径很大的微小弹性弯曲。

本次实验中用到的双晶衍射是在高分辨率 X 射线衍射仪上进行的，仪器型号为 Model X'pert-MRD Philip 18AHF。双晶衍射测量的是一定角度范围内的衍射强度之和（积分衍射强度），则得到摇摆曲线（X-ray rocking curve），利用它可以充分反映晶体结构的完整性。

2.2.2 紫外/可见荧光发射光谱

荧光发射光谱是固定激发（入射）波长，测定样品发光强度与入射波长变化的曲线，其反应的是样品能级结构中的下能级的信息。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，回到激发态，产生一定波长的荧光，因此荧光发射谱的形状不受激发波长的影响。

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/可见荧光光谱分析，激发波长为 255 nm，测量范围为 300-700 nm。

2.2.3 吸收/透过光谱

吸收光谱（Absorption Spectrum）是指物质吸收光子，从低能级跃迁到高能级而产生的光谱。其基本原理是根据光的吸收定律：

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

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。测试得到的吸收系数为各个波长下的光密度 D ，即 $\lg(I_2/I_1)$ 。光密度 D 、吸收面积 σ_{abs} 和吸收系数 α 的关系如下式所示：

$$\alpha = 2.303D/L \quad (5)$$

$$\sigma_{abs} = \alpha/N \quad (6)$$

其中： N 为掺杂离子的浓度。

本实验的吸收光谱是在 PerkinElmer 公司生产的型号为 Lambda 750 UV/VIS/NIR 的光谱仪上测定的，测试范围为 200-900 nm。透过光谱可以使用同样方法在此设备上测定。测试温度为室温。

2.2.4 激光拉曼光谱分析

拉曼光谱分析是研究化合物分子受光照射后所产生的散射，散射光与入射光能级差和化合物振动频率、转动频率的关系的分析方法。与红外光谱类似，拉曼光谱是一种振动光谱技术。所不同的是，前者与分子振动时偶极矩变化相关，而拉曼效应则是分子极化率改变的结果，被测量的是非弹性的散射辐。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。每个分子产生的拉曼光耦的峰的个数、强度及位移的大小与分子的振动和转动有关，可以用来分析样品。

本实验采用英国 Renishaw 公司生产的 inVia 型激光拉曼光谱仪进行拉曼光谱的测定，激光光源选用波长为 488 nm 的氩离子激光器，聚焦光斑能量约为 6 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。

2.2.5 阴极荧光谱仪分析 (CL)

阴极荧光 (Cathodoluminescence) 谱仪是透过电子轰击非金属材料产生的光放射，并通过高分辨的采集分光镜，得到阴极荧光影像及谱图，以深入研究光电子学和其他半导体材料学的精细成像仪器。CL 是一种灵敏的成像和分析技术，为 SEM (或 TEM) 提供许多重要科技材料的讯息，例如，半导体、陶瓷和钻石的杂质，差排，缺陷和晶界的信息。

本文利用安装在扫描电镜上的阴极荧光光谱仪 (CL) 观察单晶样品的缺陷密度。测试中 CL 荧光探头伸入扫描电镜样品室中接受样品产生的荧光信号，其荧光设备为英国 Gatan 公司生产的，型号为 Monoc13⁺，测试温度为室温。

2.2.6 原子力显微镜 (AFM)

原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 是根据扫描隧道显微镜的原理设计的高速拍摄三维图像的扫描探针显微镜。它通过检测待测样品表面和一个微型力敏感元件之间的极微弱的原子间相互作用力来研究物质的表面结构及性质。将一对微弱力极端敏感的微悬臂一端固定，另一端的微小针尖接近样品，这时它将与样品相互作用，作用力将使得微悬臂发生形变或运动状态发生变化。扫描样品时，利用传感器检测这些变化，就可获得作用力分布信息，从而以接近原子分辨率获得表面结构信息。

本实验采用 Digital Instruments 公司生产的 NanoScope V 型原子力显微镜 (AFM)，对样品的表面形貌进行观察，其工作方式为恒力，其探针模式扫描为轻敲。

2.2.7 核磁共振光谱 (NMR) 分析

核磁共振波谱法 (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR) 是研究原子核对射频辐射 (Radio-frequency Radiation) 的吸收, 它是对各种有机和无机物的成分、结构进行定性和定量分析的最强有力的工具之一。

本实验使用 Bruke 公司生产的 Avance-500 核磁共振光谱仪来测试样品的核磁共振光谱, 测试的磁场强度为 11.7 和 7.04 T, 响应频率为 14 kHz, 脉冲长度为 1.0 μ s, 弛豫时间为 1 s。

2.2.8 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 分析

电感耦合等离子体 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) 分析是以等离子体为激发光源的原子发射光谱分析方法, 可以进行多元素的定性和定量分析。样品由载气 (氩气) 引入雾化系统进行雾化后, 以气溶胶的形式进入等离子体的轴向通道, 在高温和惰性气氛中被充分的蒸发、原子化、电离和激发, 发射出所含元素的特征谱线。根据谱线的存在与否来鉴定样品中是否含有某种元素; 根据特征谱线的强度来确定样品中所含元素的含量。

本实验采用美国 PerkinElmer 公司生产的型号为 7300Dv 电感耦合等离子体原子发射光谱仪测试单晶样品中掺杂离子的浓度。

2.2.9 电学性能测试

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 11 显示的是四方规则样品范德堡法测试的示意图。

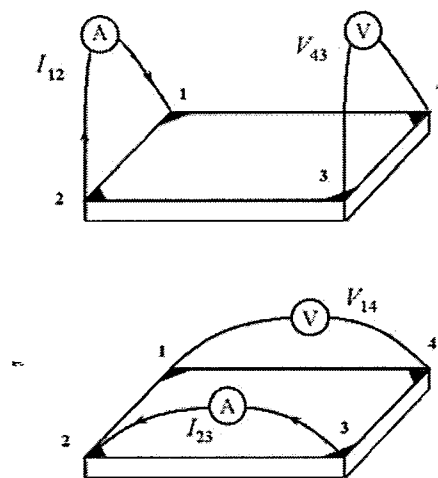


图 11 四方规则样品范德堡法测试的示意图

如图 11 所示, 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 :

$$\exp(-\pi R_A / R_S) + \exp(-\pi R_B / R_S) = 1 \quad (7)$$

而体电阻则可以通过下列公式得到:

$$\rho = R_S \cdot d \quad (8)$$

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

3 纯 β -Ga₂O₃ 单晶的生长及性能研究

3.1 纯 β -Ga₂O₃ 单晶的生长

实验中所用到的原料为纯度为 99.9999% (6N) 的氧化镓 (Ga₂O₃) 粉末, 按照 2.1.2.1 中的制备方法得到陶瓷料棒, 再根据 2.1.2.2 中的单晶生长方法得到 β -Ga₂O₃ 单晶。图 12 为纯的 β -Ga₂O₃ 单晶, 晶体的长度约为 30 mm, 直径大约为 5 mm, 晶体颜色为淡蓝色透明。

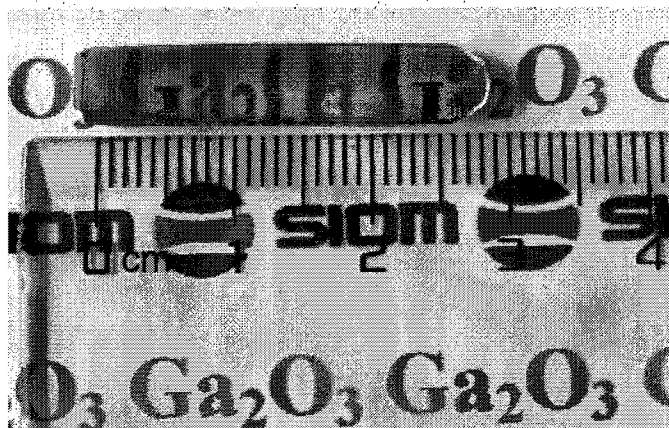
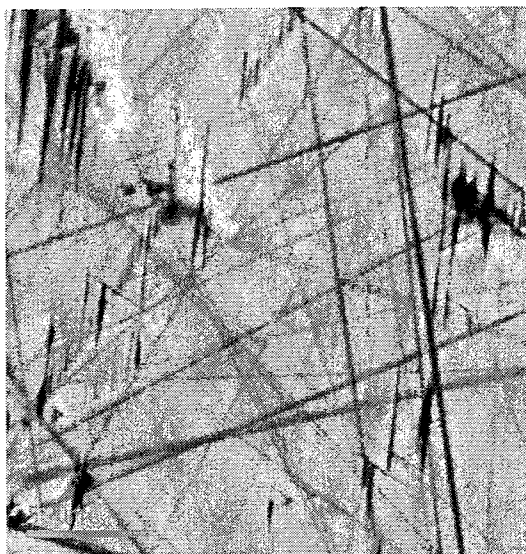


图 12 纯 β -Ga₂O₃ 单晶照片

通过 X 射线仪定向, 金刚石线切割后, 再对上述晶体进行机械抛光。

3.2 晶体缺陷观察

β -Ga₂O₃ 晶体中常常会有条状或坑状缺陷, 条纹状缺陷通常是在晶体的边缘部分产生, 这是因为浮区法的加热方式是点聚焦, 在晶体边缘温场的波动比较大, 因此容易产生条纹状缺陷。所研究的是晶体内部存在的缺陷, 即坑状缺陷。实验中利用阴极荧光像对 β -Ga₂O₃ 单晶片进行了细致的观察, 如图 13 中所示, 在晶片的中心部分可以观察到三角形小坑, 这里认为这些小坑是包含气泡的包裹体在经过抛光后显露出来的形貌。这些包裹体产生于晶体的内部, 可以通过观察切割好的晶片表面三角形坑状个数多少来了解晶体的内部缺陷。

图 13 β -Ga₂O₃ 单晶 CL 像

晶体生长所用的料棒虽然经过烧结使其致密化,但料棒内仍然会有少量的气体存在,当生长温度较低,生长速率较快时,这些气体不易从熔区内排出,则形成气体包裹。图中观察到的直线为抛光过程中留下的划痕。因此,通过观察阴极荧光像中小坑的个数粗略了解到晶体内部坑状缺陷密度为 $6.51 \times 10^5/\text{cm}^2$, 这比之前获得的 $1.54 \times 10^6/\text{cm}^2$ ^[41]要小。

3.3 晶体高分辨率 X 射线研究

在 Philips 高分辨率 X 射线衍射仪上测定了 β -Ga₂O₃ 晶体的双晶摇摆曲线。

一般认为, X 射线衍射摇摆曲线峰的对称性与晶体的结构均匀性直接相关。峰型左右对称,说明在 1 mm^2 的衍射面积内晶体的成分和结构比较均匀,而且无亚晶界。晶体的双晶摇摆曲线的半高全宽 (Full width at half maximum, FWHM) 由下式决定^[42]:

$$W_M^2 = W_i^2 + W_a^2 + W_d^2 + W_o^2 \quad (9)$$

式中, W_M 为测试获得的衍射峰的半峰全宽, W_i 为样品衍射的本征半高全宽, W_a 为设备函数, W_d 表示由位错密度引起的峰型展宽。 W_d 与位错密度 ρ 的关系式为:

$$\rho = (W_d^2 / 4.35) / b^2 \quad (10)$$

式中, b^2 是位错的柏氏矢量。当位错密度在 10^4 - 10^6 cm^{-2} 范围内时,对应的 $W_d=10$ - $35''$ 。 W_o 表示由其他因素 (包括弯曲、残余应力或与衍射面的小角度偏离等) 引起的峰型展宽。因此,半高全宽越小,晶体内的位错密度越低,存在的残余应力也越小。

衍射峰的位置与理论衍射角之间的偏离则是由晶体内部的结构缺陷引起的。当有结构缺陷或残余应力存在于晶体中时，在缺陷附近的微观区域或应变区内，原子的规则排列受到破坏，晶面产生歪扭与倾斜，面间距也发生变化，因此引起布拉格角的变化。布拉格定律的表达式为：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (11)$$

当 X 射线的波长不变时，对上式进行微分，可得：

$$\Delta\theta\sin\theta + d\cos\theta\Delta\theta = 0 \quad (12)$$

由此可得：

$$\Delta\theta = \frac{-\tan\theta\Delta d}{d} \quad (13)$$

可见，当晶面中某一区域内反射面间距 d 发生了 Δd 变化时，布拉格角 θ 也相应的发生了 $\Delta\theta$ 的变化。当晶体中存在宏观的弹性应变或位错等晶体缺陷时候，晶格发生畸变，晶面间距发生变化，引起了布拉格角即 X 射线的衍射角的变化。

衍射峰的分裂则是由晶体内的孪晶界引起的。孪晶界的两侧晶粒的取向不一致导致了布拉格角度的不同，从而造成了两个衍射峰。

如图 14 所示，为纯的自然解离的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体经过退火后测得双晶摇摆曲线，双晶摇摆曲线的对称性很好，没有出现文中提到的分裂现象，通过测量得知晶体的半高全宽约为 $79.2''$ ，由此可以推测获得晶体质量良好。

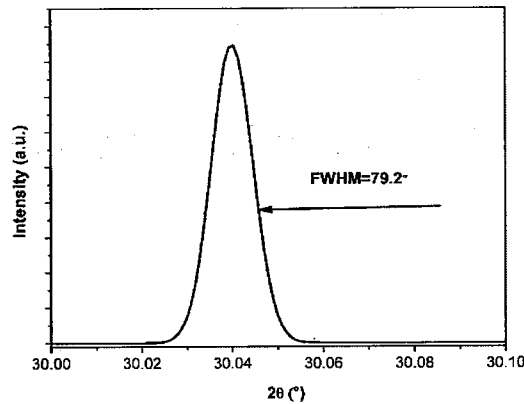


图 14 晶体的双晶摇摆曲线

3.4 晶体密度测试

实验中利用阿基米德排水法测量了纯 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的密度，其计算公式为：

$$\rho = m_0 \rho_0 / m_1 \quad (14)$$

其中： m_0 为样品在空气中的质量， m_1 为样品完全浸入水中的质量， ρ_0 为该温度下蒸馏水的密度，取为 0.9961 g/cm³。

具体实验流程如下：

- 1) 利用电子天平称量 β -Ga₂O₃ 单晶的质量，示数显示为 7.3812 g；
- 2) 在 200 mL 的烧杯中装入适量的蒸馏水，放在电子天平上，然后将电子天平归零；
- 3) 用一根质量可以忽略不计的线系住 β -Ga₂O₃ 单晶，再将其放入上述烧杯中完全浸没，在此过程中 β -Ga₂O₃ 单晶不能接触杯壁及杯底，天平示数显示为 1.2482 g。

利用阿基米德排水法计算的纯 β -Ga₂O₃ 单晶的密度为 $7.3812 \times 0.9961 / 1.2482$ g/cm³ = 5.8904 g/cm³。纯 β -Ga₂O₃ 单晶的理论密度为 5.94 g/cm³[13]，实验结果与理论值相符。

3.5 晶体表面表面粗糙度测试

图 15 为机械抛光获得 β -Ga₂O₃ 单晶 a 面表面 AFM 照片，通过对 AFM 数据的分析，得到其表面粗糙度（RMS）为 2.08 nm。可见获得的晶体表明表面粗糙度还比较差，因此后续需要对 β -Ga₂O₃ 单晶的抛光工艺作进一步的研究。

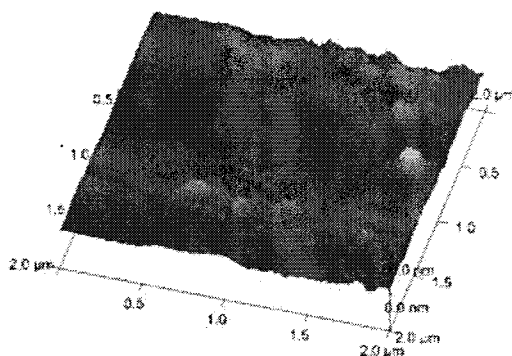


图 15 β -Ga₂O₃ 单晶 a 面表面 AFM 图像

3.6 晶体电学性能测试

对上述晶体进行了霍尔测试，结果显示晶体的电阻超出了仪器的测量范围，原因应该是氧空位形成的自由电子浓度太低，还不足以明显提高晶体的电导率。

3.7 本章小结

使用光学浮区法，成功地生长了淡蓝色透明的纯 β -Ga₂O₃ 单晶。通过阴极荧光像(CL)分析，得知晶体的缺陷密度为 6.51×10^5 /cm²，比之前获得的 1.54×10^6 /cm²

要小。通过 X 射线双晶摇摆曲线分析得知摇摆曲线半峰全宽(FWHM)为 $79.2''$ ，晶体质量良好。通过原子力显微镜分析，得到晶体表面表面粗糙度为(RMS)为 2.08 nm ，因此氧化镓单晶的抛光工艺仍需要继续深入研究。通过阿基米德排水法测得晶体的密度为 5.8904 g/cm^3 ，这与理论密度 5.94 g/cm^3 相符。

4 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶的生长及性能研究

4.1 Sn: β -Ga₂O₃ 的生长

实验中所用到的原料为纯度为 99.9999% (6N) 的氧化镓(Ga₂O₃)粉末和纯度为 99.99% (4N)的氧化锡 (SnO₂) 粉末。称量掺杂浓度分别为 1 at%和 5 at% SnO₂ 的氧化镓原料, 混合均有后, 按照 2.1.2.1 中的制备方法获得陶瓷料棒, 再根据 2.1.2.2 中的方法生长出如图 16 所示的 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶。

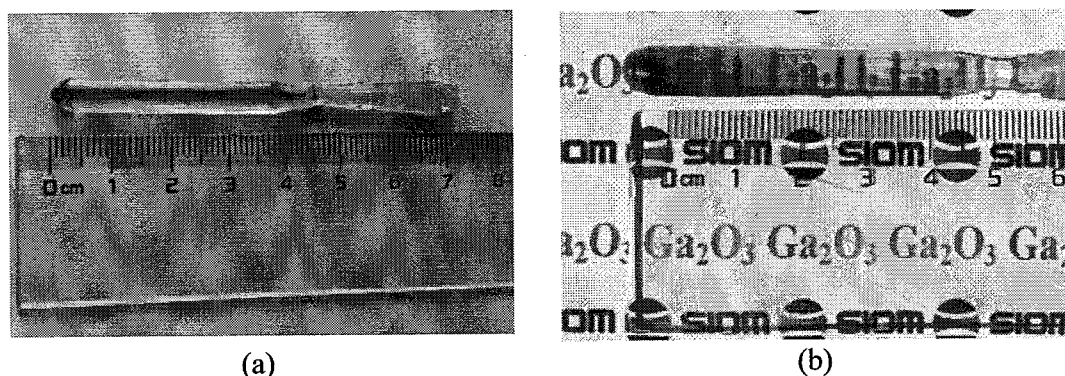


图 16 掺 SnO₂ 单晶照片。(a) 掺杂浓度 1 at%; (b) 掺杂浓度 5 at%

掺杂浓度分别为 1 at%和 5 at%的 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶如图 16 所示。晶体尺寸为长度 40 mm, 直径 5 mm 左右。晶体浓度不同, 晶体颜色略显差异。掺杂浓度为 1 at%时, 晶体呈现淡蓝色, 当掺杂浓度达到 5 at%时, 晶体颜色为深蓝色。原因是随着掺杂浓度的增大, 进入氧化镓晶格中的 Sn 增高, 从而增加了自由载流子的浓度, 自由载流子浓度的增大, 使得晶体在红外的吸收增强, 从而使晶体颜色加深^[43]。

通过 X 射线仪定向仪定向, 金刚石线切割机切割后, 再对上述晶体进行机械抛光。

4.2 Sn: β -Ga₂O₃ 的物相分析

据 Orita 报道, 在制备掺 Sn⁴⁺离子的 β -Ga₂O₃ 薄膜时, 即使 Sn⁴⁺离子的浓度为百分之几, 在制备温度高于 435 °C 的条件下, 会发生相变^[44]。为了确定得到单晶是否有其他杂质相的存在, 对两种掺杂浓度的 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶进行粉末 XRD 衍射分析。

图 17 是 Sn: β -Ga₂O₃ 和纯 β -Ga₂O₃ 单晶的 X 射线粉末衍射图。图中每个衍射峰都可以指标化, 属于 β -Ga₂O₃ 的单斜晶系, 相应的 JCPDF 卡片为 41-1103, 对

应的空间群为 C2/m，并且没有其他相的衍射峰的存在，这表明得到的为 β 相的 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶。

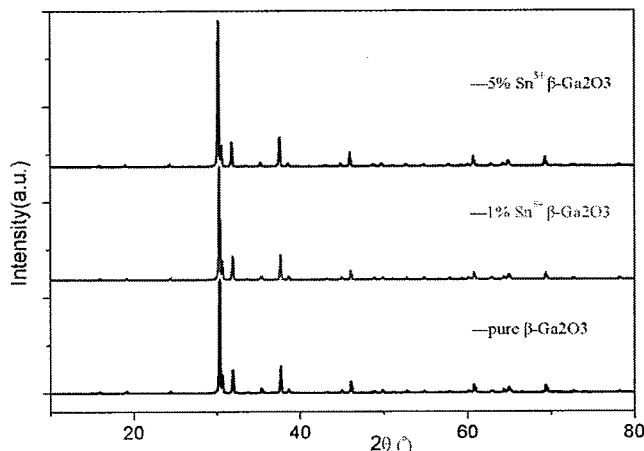
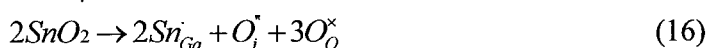
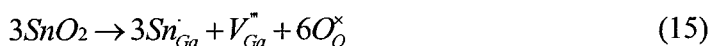


图 17 Sn: β -Ga₂O₃ 及纯 β -Ga₂O₃ 单晶的粉末衍射图

4.3 Sn: β -Ga₂O₃ 吸收光谱分析

室温下用 PerkinElmer Lambda 750 UV/VIS/NIR 型分光光度计对掺浓度分别为 1 at% SnO₂ 和 5 at% SnO₂ 的 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶晶片进行了吸收光谱测试，结果如图 18(a)所示。从图 18(a)中可以看出，Sn: β -Ga₂O₃ 单晶从红外到可见光区域至 260 nm 附近的吸收系数都很小，在 260 nm 附近出现了吸收截止边，这一吸收边归因于价带-导带之间的基本吸收。纯 β -Ga₂O₃ 单晶在 275 nm 和 308 nm 附近有两个吸收肩。而掺杂 Sn 后，308 nm 出的吸收肩基本看不到。275 nm 的吸收肩是一种本征吸收，源于电子从价带到导带的跃迁过程中受到 $V_{Ga}^{\cdot\cdot}$ 对导带的微扰^[45]。关于 308 nm 处的吸收肩，张俊刚^[46]将其归因于缺陷能级对的吸收。在 β -Ga₂O₃ 晶体生长过程中会出现 Ga₂O 的挥发，进而产生了 $V_O^{\cdot\cdot}$ 和 $V_{Ga}^{\cdot\cdot}$ 缺陷， $V_O^{\cdot\cdot}$ 和 $V_{Ga}^{\cdot\cdot}$ 经过电离转化为 V_O^+ 和 V_{Ga}^+ ，Vasiltsiv 等^[47]认为在 β -Ga₂O₃ 晶体中受主缺陷主要有缺陷对(V_{Ga}^+ , V_O^+) 构成，而且这种缺陷对的存在可能性比只存在 V_{Ga}^+ 的可能性大，因此 300 nm 处的吸收肩是由缺陷对(V_{Ga}^+ , V_O^+) 的吸收引起。当 Sn⁴⁺ 掺杂到 β -Ga₂O₃ 晶格中取代 Ga³⁺ 的格位时，缺陷反应如下所示：



因为在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中, 不容易形成间隙氧离子 $\text{O}_i^\bullet$, 根据公式(21)可以认定 Sn^{4+} 掺杂更容易形成 Ga^{3+} 空位 $V_{\text{Ga}}^\bullet$, 这样就减少了受主缺陷对的形成, 从而表现为 300 nm 处吸收肩的消失。

实验中还研究了 Sn^{4+} 掺杂对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 禁带宽度的影响。半导体物理中指出^[48], 本征辐射一般需要能量最大的辐射, 与之对应的即为禁带宽度, 也就是说当吸收开始急剧升高时的电子能量就是禁带宽度。通过绘制 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系图, 通过外推法做切线, 由图 18(b)可以看出, 切线与 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系图重叠的很好, 这也证明了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的跃迁为直接跃迁, 因此属于直接带隙半导体^[49]。从图中发现, Sn^{4+} 离子的掺杂引起了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 禁带宽度的减小, 这与 Ueda 等人的报道相符。原因可能是 Sn 的原子序数大于 Ga 的原子序数, 同时相同配位数的 Sn^{4+} 的离子半径大于 Ga^{3+} 的离子半径。

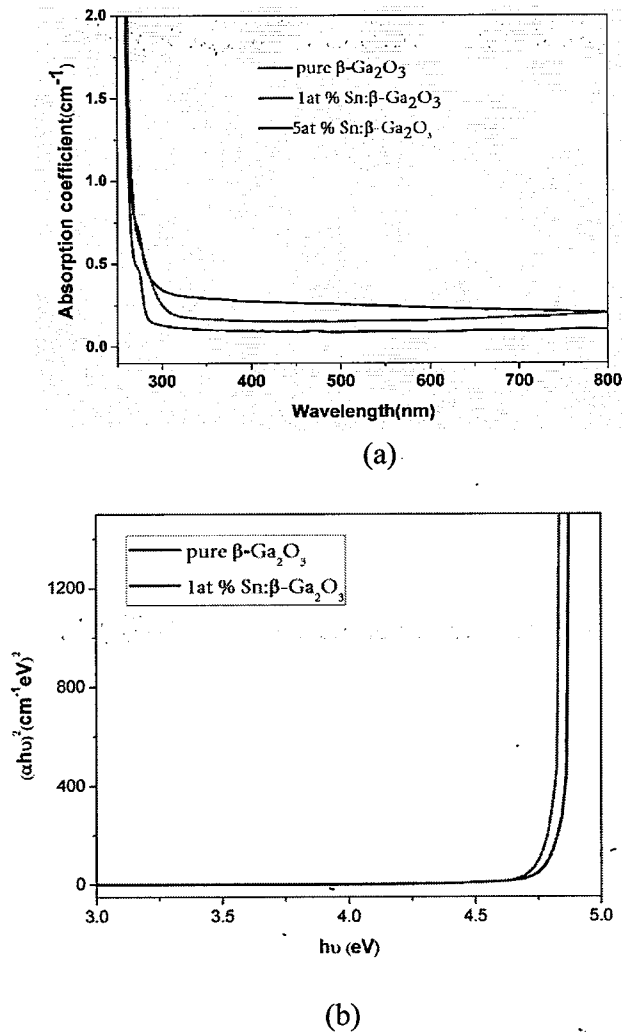


图 18(a)两种不同掺杂浓度的 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的吸收光谱; (b)根据吸收光谱绘制的 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系图

4.4 Sn: β -Ga₂O₃ 的拉曼光谱分析

在室温下,对掺杂浓度分别为 1 at% 和 5 at% 的 Sn: β -Ga₂O₃ 晶片做了拉曼光谱分析,如图 19 所示;为了便于分析,对纯 β -Ga₂O₃ 单晶也做了相同的测试。

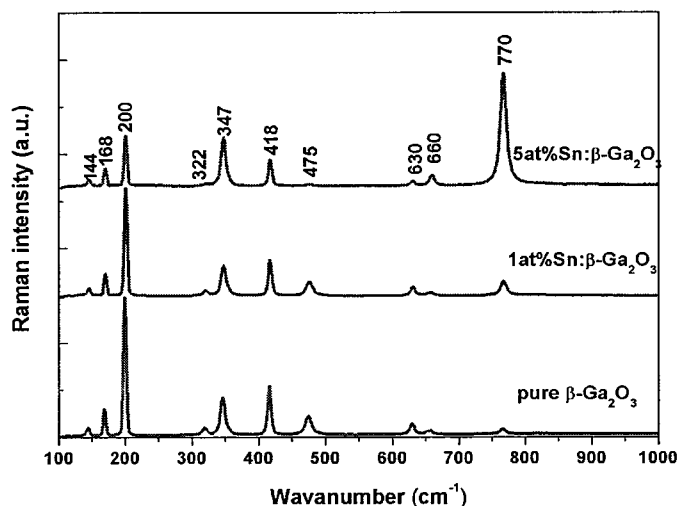


图 19 不同掺杂浓度的 Sn: β -Ga₂O₃ 拉曼光谱

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^[50]。掺杂后晶体的拉曼峰位出现了红移。拉曼峰的出现来源于晶格振动的跃迁,而掺杂后会在材料中引入缺陷,相邻的两个缺陷距离很小,但这两个缺陷间的晶格振动可以产生新的声子,这些声子的出现并不会在拉曼峰中得以体现,但是他们的形成消耗了总的振动能,这样一来用于晶格振动跃迁相关的能量就会降低,因此出现了拉曼峰位的红移^[51]。

对于掺杂浓度为 1 at% 和 5 at% 的 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶,拉曼峰位发生了微量的红移,拉曼峰的个数相对于纯的 β -Ga₂O₃ 单晶没有变化。但是仔细分析会发现,随着掺杂浓度的提高,某些拉曼峰的强度呈现有规律的变化。在 310-480 nm 的范围内存在三个明显的峰强消弱,它们分别对应 200 cm⁻¹, 418 cm⁻¹, 475 cm⁻¹。而在 500-800 cm⁻¹ 范围内存在两个明显的峰强增强,它们分别对应 660 cm⁻¹ 和 770 cm⁻¹。由此可以推测,随着掺杂浓度的提高,Sn⁴⁺对[GaO₄]四面体的对称伸缩及弯曲振动有弱化作用,而对[GaO₆]八面体的对称伸缩振动及弯曲振动有强化作用。而掺杂 Sn⁴⁺对[GaO₄]四面体及[GaO₆]八面体的链间振动影响较小。

4.5 Sn: β -Ga₂O₃ 实际掺杂浓度检测

为了确定 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶中 Sn⁴⁺的实际掺杂浓度,对两种不同掺杂浓度的 Sn: 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)。表 5 为两种不同名义掺杂浓度的 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶的实际 Sn⁴⁺掺杂浓度及单位立方厘米中 Sn⁴⁺的个数。从表 5 可以看出随着名义掺杂浓度的增大,晶体中实际的 Sn⁴⁺浓

度呈增大趋势。

表 5 两种 Sn^{4+} 掺杂浓度 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中 Sn^{4+} 的实际浓度

名义 Sn^{4+} 掺杂浓度 (at%)	实际 Sn^{4+} 掺杂浓度 (ppm)	实际 Sn^{4+} 密度 (10^{18}cm^{-3})
1	26.7	1.02
5	173	6.61

4.6 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 荧光发射光谱分析

为了了解掺 Sn^{4+} 对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶发射光的影响, 选择 250 nm 作为激发波长对 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶进行了荧光光谱测试。图 20 是利用 250 nm 作为激发波长得到的 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶荧光发射谱, 通过高斯拟合拟出三个发射峰, 从图 20 中可以看出 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶主要发射峰位于紫外和蓝光区域, 这说明 Sn^{4+} 的掺入抑制了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的绿光和红光发射, 这可能在 Sn^{4+} 离子掺杂后, 间接增强了非辐射驰豫过程或影响其它发光缺陷的形成的方式对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶体中其它缺陷的发光有一定的抑制作用。

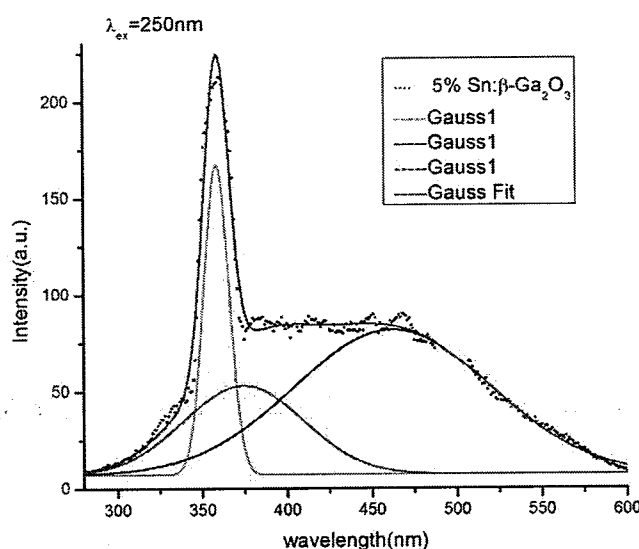


图 20 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的发射荧光谱

4.7 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的电学性质

为了测试 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的电学性质, 首先对获得的晶体进行切割抛光, 获得了 a 面 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶晶片, 经过抛光后在 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶晶片的一面均匀的镀上四个钢电极, 四个电极形成一个规则的正方形, 尺寸大概为 $5\times 5\text{mm}^2$ 。然后通过霍尔测试仪测得掺杂浓度分别为 1 at% 和 5 at% 的 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶晶片的电学性质。如表 6 所示。从表中可知, 两种掺杂浓度的 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的载流子

类型均为 n 型, 这和理论结果相符。随着掺杂浓度的升高 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶的电阻率由 $4.14 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $1.47 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子密度由 $1.48 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 上升到 $6.49 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率由 $102 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 降低到 $46.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。其中 5 at% Sn: β -Ga₂O₃ 单晶的电阻率 ($1.47 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) 小于 Suzuki 等^[14]获得 $4.72 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 并且 1 at% Sn: β -Ga₂O₃ 单晶的电子迁移率 $102 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 比 Suzuki 等^[14]报道的纯的氧化镓 $87.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 还要高。由于晶体的电子迁移率主要受到晶体内部的散射影响, 主要包括声子散射、杂质散射、缺陷散射等。由此可以推测获得的 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶的晶体的结晶质量比较高, 从而使得电子迁移率保持一个很高的水平。

如表 5 所示, 1 at% Sn: β -Ga₂O₃ 单晶和 5 at% Sn: β -Ga₂O₃ 单晶的实际 Sn⁴⁺密度分别为 $1.02 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $6.61 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 而两者的载流子密度分别为 $1.48 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $6.49 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 各个掺杂浓度的 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶的实际 Sn⁴⁺密度与载流子浓度的比值几乎为 1:1, 原因可能是受到氧空位电离和测量误差导致, 因此, 推测每个掺杂进入 β -Ga₂O₃ 晶体格位中的 Sn⁴⁺均对 β -Ga₂O₃ 晶体的导电有贡献作用。

表 6 两种 Sn⁴⁺掺杂浓度 Sn: β -Ga₂O₃ 晶体的霍尔测试结果

specimen	carrier type	resistivity $\rho[\Omega \cdot \text{cm}]$	carrier density $n[\text{cm}^{-3}]$	mobility $\mu[\text{cm}^2/\text{Vs}]$
1 at% Sn: β -Ga ₂ O ₃	n	4.14×10^{-2}	1.48×10^{18}	102
5 at% Sn: β -Ga ₂ O ₃	n	2.06×10^{-2}	6.49×10^{18}	46.7

表 7 Suzuki 等的霍尔测试结果^[14]

specimen	carrier type	resistivity $\rho[\Omega \cdot \text{cm}]$	carrier density $n[\text{cm}^{-3}]$	mobility $\mu[\text{cm}^2/\text{Vs}]$
2 at% Sn: β -Ga ₂ O ₃	n	4.27×10^{-2}	2.26×10^{18}	64.7
10 at% Sn: β -Ga ₂ O ₃	n	1.78×10^{-2}	7.12×10^{18}	49.3
Pure	n	1.43×10^{-1}	4.99×10^{17}	87.5

4.8 本章小结

使用了纯度为 99.9999% 的高纯 Ga₂O₃ 和纯度为 99.99% 的 SnO₂ 为原料, 用光学浮区法分别生长了掺杂浓度为 1 at% 和 5 at% Sn: β -Ga₂O₃ 单晶。

从晶体照片可以看出随着 Sn⁴⁺离子掺杂浓度的提高, 晶体的颜色有些许的加深。原因是随着掺杂浓度的提高, 晶体中自由电子的浓度增高, 这增加了晶体在红外波段的吸收。

XRD 结果表明生长的 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶仍为单斜结构, 并没有出现文献报道的杂相, 这表明生长的 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶为 β 相 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶。

实验中对两种样品进行了拉曼光谱测试。掺杂后可能是增加了材料的缺陷, 因此相对于纯 β -Ga₂O₃ 晶体, 其拉曼光谱有些许的红移。掺杂后的 β -Ga₂O₃ 晶体没有出现明显的拉曼峰的出现与消失。随着掺杂浓度的提高, 310-480 nm 的范围内拉曼峰的强度出现有规律的递减, 而 500-800 cm^{-1} 范围内的拉曼峰的强度出现有规律的递增, 因此, 随着掺杂浓度的提高, Sn⁴⁺对 [GaO₄]四面体的对称伸缩及

弯曲振动有弱化作用，而对 $[\text{GaO}_6]$ 八面体的对称伸缩振动及弯曲振动有强化作用。

实验中对两种样品进行了吸收光谱测试。不管是纯的还是掺杂的 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶均能观察到明显的 275 nm 处的吸收肩，这源自于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的本征吸收；与纯 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶不同的是，两种掺杂浓度的 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶均未观察到 308 nm 处的吸收肩，原因可能是掺杂影响了受主缺陷对的形成。掺杂后晶体的禁带宽度变窄，这与 Sn 的原子序数大于 Ga 的原子序数有关，同时还与相同配位数的 Sn^{4+} 离子半径大于 Ga^{3+} 有关。

实验中对两种样品进行了电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 测试，结果表明存留在 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶中的 Sn 远远小于名义掺杂浓度，数量级在 ppm 量级，原因是在晶体生长过程中 SnO_2 的挥发。

使用了霍尔效应测试仪测定了两个不同掺杂浓度的 $\text{Sn}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的导电性，结果表明掺杂 Sn^{4+} 能大大提高 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的导电性，随着掺杂浓度的提高晶体的电阻率逐渐降低。

综上所述， Sn^{4+} 的掺杂能够大大提高 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的电导率，因此 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶有望在 GaN 基 LED 衬底方面得到应用。

5 Si: β -Ga₂O₃ 单晶的生长及性能研究

5.1 Si: β -Ga₂O₃ 单晶的生长

实验中所用到的原料有纯度为 99.9999% (6N) 的氧化镓(Ga₂O₃)粉末、纯度为 99.99% (4N)的二氧化硅 (SiO₂) 粉末以及纯度为 99.99% (4N)的单质硅 (Si) 粉末。以 SiO₂ 和单质 Si 为掺杂剂, 分别称量掺杂浓度均为 0.1 at% 的 SiO₂ 和单质 Si 粉末, 混合均匀后, 按照 2.1.2.1 中的制备方法获得陶瓷料棒, 再根据 2.1.2.2 中的方法生长出如图 21 所示的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶。

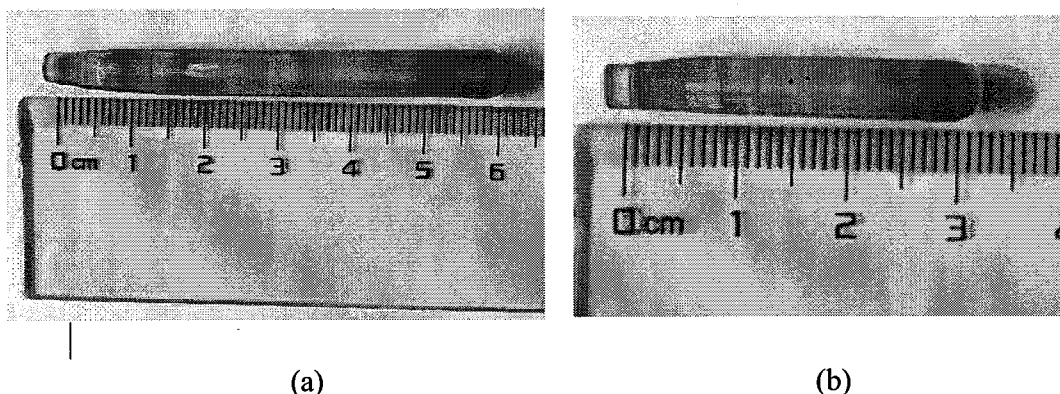


图 21 Si: β -Ga₂O₃ 单晶照片。(a) 0.1 at% 掺杂 SiO₂ 粉末的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶;
(b) 0.1 at% 掺杂单质 Si 粉末的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶

从上图可以看到选用两种不同的掺杂剂得到的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶外观上基本上没有什么区别, 均为淡蓝色透明晶体。0.1 at% 掺杂 SiO₂ 的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶的尺寸大约为 $\varnothing 5$ mm $\times$ 60 mm, 0.1 at% 掺杂单质 Si 粉末的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶的尺寸大约为 $\varnothing 5$ mm $\times$ 30 mm。

通过 X 射线仪定向仪定向, 金刚石线切割机切割后, 再对上述晶体进行机械抛光。

5.2 Si: β -Ga₂O₃ 单晶的物相分析

据 Villora 等的报道, 当晶体名义掺杂浓度大约为 0.2 at% 的时候, 晶体中会析出第二相。由于晶体生长过程中, 稳定的熔区会受到生长出的晶体的直径和长度的影响, 因此这种析晶行为会有些波动。为确定所得到的晶体是否为含有其他杂质相, 对两种不同掺杂剂生长的晶体样品均作了粉末 XRD 物相分析。

图 22 是对采用不同掺杂剂的 Si: β -Ga₂O₃ 和纯 β -Ga₂O₃ 单晶进行的 X 射线粉末衍射得到的粉末衍射图谱。图中所有的衍射峰都能在指标化, 均属于 β -Ga₂O₃

的单斜晶系，相应的 JCPDF 卡片为 41-1103，空间群为 C2/m，而没有其他相的衍射峰的存在，这表明生长得到的是 β 相的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶。

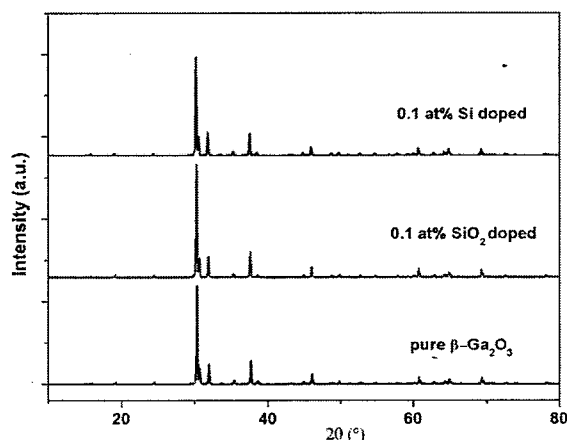


图 22 Si: β -Ga₂O₃ 及纯 β -Ga₂O₃ 单晶的粉末 XRD 衍射图

5.3 Si: β -Ga₂O₃ 拉曼光谱分析

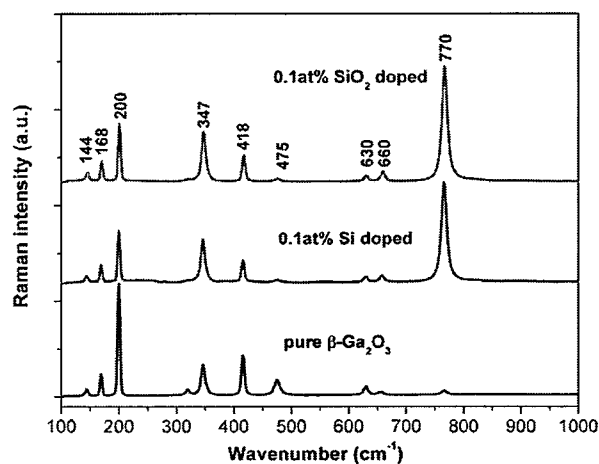


图 23 不同掺杂剂的 Si: β -Ga₂O₃ 及纯 β -Ga₂O₃ 的拉曼光谱

实验中对两种不同掺杂剂的 Si: β -Ga₂O₃ 晶体进行了拉曼光谱分析，如图 23 不同掺杂剂的 Si: β -Ga₂O₃ 及纯 β -Ga₂O₃ 的拉曼光谱图 23 所示。与纯 β -Ga₂O₃ 晶体的拉曼峰相比，拉曼峰的峰位发生了红移，某些拉曼峰的强度发生了变化，而拉曼峰的个数并没有增加。对于两种不同的掺杂剂，掺杂相同的浓度，两者的拉曼光谱基本一致，这说明采用单质 Si 粉末和 SiO₂ 粉末对 Si: β -Ga₂O₃ 的拉曼光谱影响几乎是没有差别的。因此，以下仅仅以掺杂 SiO₂ 粉末为例，对 Si: β -Ga₂O₃ 拉曼光谱进行分析。位于 200 cm⁻¹ 以下的拉曼峰强度基本没有变化，说明掺杂 Si 对于 β -Ga₂O₃ 的 [GaO₄] 四面体和 [GaO₆] 八面体链间的振动基本没有影响，这和 Sn 掺杂情况一致。位于 347 cm⁻¹ 附近的拉曼峰强度增强，该拉曼峰对应 [GaO₆] 八面体中 O-Ga-O 的弯曲振动；位于 317 cm⁻¹、418 cm⁻¹ 及 475 cm⁻¹ 附近的拉曼峰强度

均降低, 这些峰位对应 $[\text{GaO}_6]$ 八面体的对称伸缩振动及弯曲振动, 掺杂 Si 离子对于 $[\text{GaO}_6]$ 八面体的对称伸缩振动及弯曲振动有弱化作用。位于 770 cm^{-1} 附近的拉曼峰强度明显加强, 该峰位对应 $[\text{GaO}_4]$ 四面体的对称伸缩振动, 掺杂 Si 离子对 $[\text{GaO}_4]$ 四面体的对称伸缩振动有明显的增强作用。

5.4 Si: β - Ga_2O_3 吸收光谱分析

室温下用 PerkinElmer Lambda 750 UV/VIS/NIR 型分光光度计对掺杂浓度均为 0.1 at% 单质 Si 和 SiO_2 的 Si: β - Ga_2O_3 单晶晶片进行了吸收光谱测试, 结果如图 24 所示。

从图 24 可以看出, 采用不同掺杂剂得到的 Si: β - Ga_2O_3 单晶的吸收峰的个数并未改变, 275 nm 处的吸收峰也没有太大改变, 采用单质 Si 粉掺杂和 SiO_2 多晶粉末均未观察到 308 nm 处的吸收肩, 这与掺杂 SnO_2 的结果相同, 原因可能是掺杂抑制了缺陷对的形成。

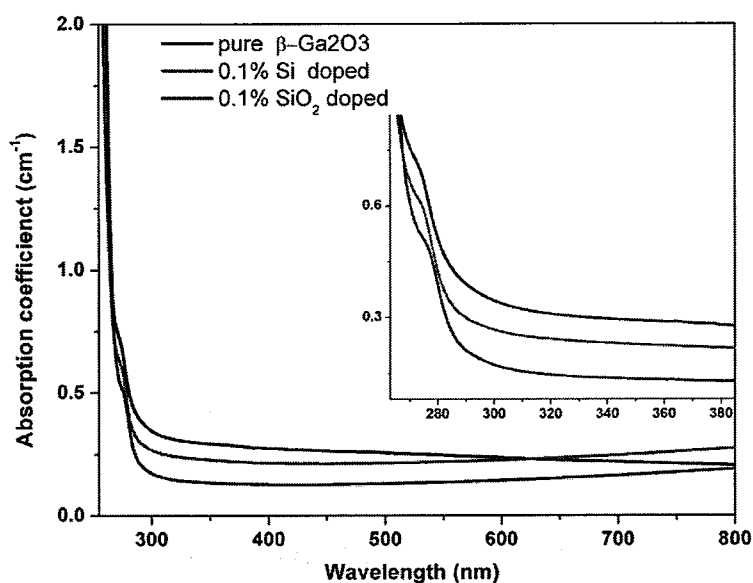


图 24 不同掺杂剂的 Si: β - Ga_2O_3 及纯的 β - Ga_2O_3 的吸收光谱, 插图为局部放大图

5.5 Si: β - Ga_2O_3 导电性分析

为了测试 Si: β - Ga_2O_3 单晶的电学性质, 首先对采用单质 Si 和 SiO_2 掺杂获得的晶体进行切割抛光, 获得了 a 面 Si: β - Ga_2O_3 单晶晶片, 经过简单抛光后在 Si: β - Ga_2O_3 单晶晶片的一面均匀地镀上四个钢电极, 四个电极形成一个规则的正方形, 尺寸大概为 $5 \times 5\text{ mm}^2$ 。然后通过霍尔测试仪测得掺杂浓度均为 0.1 at% Si: β - Ga_2O_3 单晶晶片的电学性质。表 8 为采用两种不同掺杂剂得到的 Si: β - Ga_2O_3 单晶的霍尔测试结果。从测试结果来看, 在相同名义掺杂浓度下, 采用 SiO_2 掺杂获得的 Si: β - Ga_2O_3 单晶的载流子浓度比采用 Si 单质为掺杂剂得的 Si: β - Ga_2O_3 单晶的载流子

浓度大,前者大约为后者的 1.25 倍,因此可以推测 SiO₂ 比单质 Si 更容易进入 β -Ga₂O₃ 晶体的格位中,原因可能是单质 Si 的氧化过程降低了 Si⁴⁺离子在熔区中的浓度,从而使得在相同的生长速率下,进入 β -Ga₂O₃ 晶体的格位中 Si⁴⁺的数量较小;采用 SiO₂ 为掺杂剂获得的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶电子迁移率小于采用单质 Si 为掺杂剂获得的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶电子迁移率,原因可能是前者的实际掺杂浓度较大,掺杂浓度越大,晶体的缺陷,从而增加了缺陷对电子的散射;采用 SiO₂ 和 Si 单质为掺杂剂获得的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶的电阻率分别为 $1.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $1.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,换算成电导率分别为 $83.3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $66.7 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,前者是后者的 1.25 倍,不管是采用单质 Si 为掺杂剂还是 SiO₂ 为掺杂剂获得的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶的电导率均大于 Villora 等^[19]报道的 $50 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

表 8 两种不同掺杂剂的 Si: β -Ga₂O₃ 晶体的霍尔测试结果

specimen	carrier type	resistivity $\rho[\Omega \cdot \text{cm}]$	carrier density $n[\text{cm}^{-3}]$	mobility $\mu[\text{cm}^2/\text{Vs}]$
0.1at% Si doped	n	1.5×10^{-2}	8.50×10^{18}	49.8
0.1at% SiO ₂ doped	n	1.2×10^{-2}	1.06×10^{19}	47.7

5.6 本章小结

使用单质 Si 粉末和多晶 SiO₂ 粉末作为掺杂剂,利用光学浮区法生长了掺杂浓度均为 0.1 at% 的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶。

粉末 XRD 衍射结果表明,采用两种掺杂剂得到的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶仍为单斜晶系,没有其他杂质相存在。

实验中对采用两种不同掺杂剂的样品进行了拉曼光谱测试。两种不同掺杂剂得到的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶,其拉曼峰的位置、个数及拉曼峰的强度基本一致。由于 Si 掺杂后可能增加了材料中的缺陷,因此与纯 β -Ga₂O₃ 单晶相比,两者的拉曼峰均出现了微小的红移,但是拉曼峰的个数并没有变化。Si 的掺杂对 770 cm⁻¹ 附近的拉曼峰有明显的增强作用,该拉曼峰对应[GaO₄]四面体的对称伸缩振动;Si 的掺杂对[GaO₆]八面体的对称伸缩振动及弯曲振动基本上起到弱化作用,除了位于 347 cm⁻¹ 附近的拉曼峰,该拉曼峰对应[GaO₆]八面体 O-Ga-O 的弯曲振动。

实验中对两种掺杂剂的样品进行了吸收光谱测试。两种不同的掺杂剂均能观察到明显的位于 275 nm 处的吸收肩,该吸收肩是一种本征吸收,而位于 308 nm 处的吸收肩,两种不同掺杂剂的晶体均未观察到,原因可能是 Si 的掺杂减少了受主缺陷对的形成。

实验中对两种不同掺杂剂的样品进行了霍尔测试。结果表明,相同的掺杂浓度,采用 SiO₂ 多晶粉末得到的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶的载流子浓度更高,晶体的电导率更高,因此可以推测采用 SiO₂ 多晶粉末为掺杂剂, Si⁴⁺能更好的进入 Ga³⁺的格位置,原因可能是单质 Si 的氧化过程降低了熔区中 Si⁴⁺的浓度。

综上所述, Si 掺杂后 Si: β -Ga₂O₃ 单晶的导电率明显增大,因此 Si: β -Ga₂O₃ 晶体有望在 GaN 基 LED 衬底方面得到应用。

6 混晶 β -(Al, Ga) $_2$ O $_3$ 的生长及性能研究

6.1 混晶 β -(Al, Ga) $_2$ O $_3$ 的生长

分别称量含有原子比 $x_p = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Ga}) = 0.09, 0.17, 0.23, 0.26$ 和 0.38 Al_2O_3 (99.99%) 的 Ga_2O_3 (99.9999%) 原料, 混合均匀后, 按照 2.1.2.1 中的制备方法获得陶瓷料棒, 再根据 2.1.2.2 中的方法生长出如图 25 所示的 β -(Al, Ga) $_2$ O $_3$ 混晶。

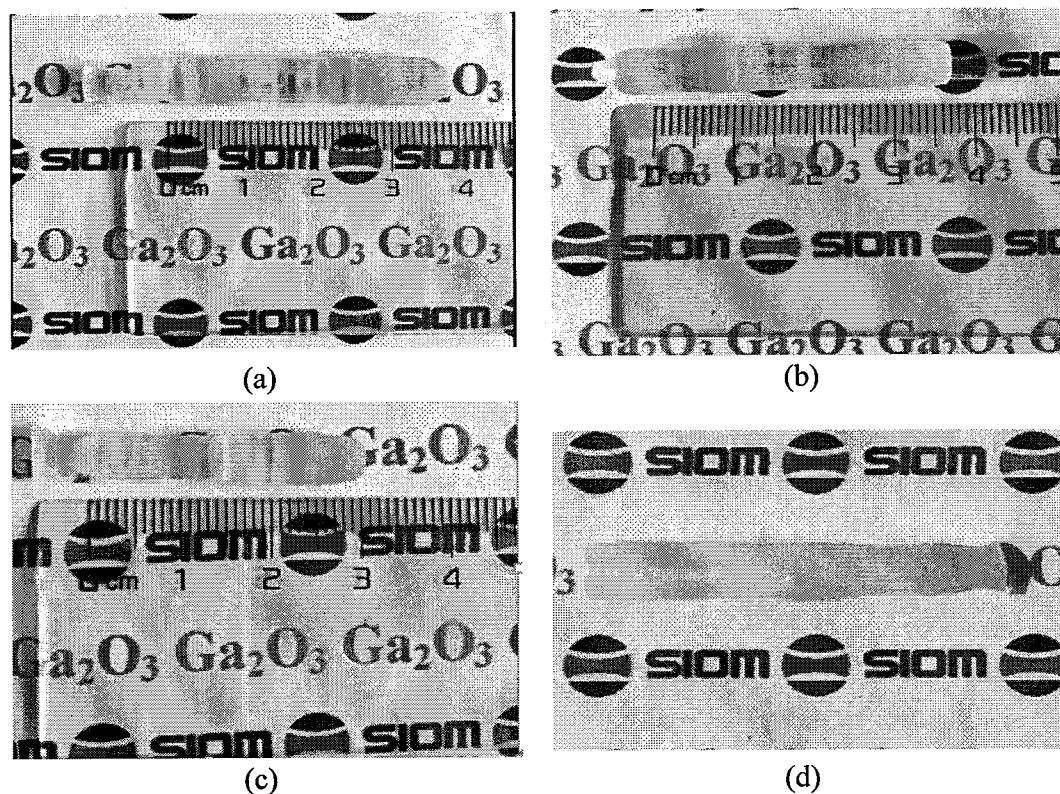


图 25 混晶 β -(Al, Ga) $_2$ O $_3$ 的照片。(a) 0.09 β -(Al, Ga) $_2$ O $_3$; (b) 0.17 β -(Al, Ga) $_2$ O $_3$; (c) 0.23 β -(Al, Ga) $_2$ O $_3$; (d) 0.38 (Al, Ga) $_2$ O $_3$

从图 25 所示的照片可以看到, 掺杂浓度小于等于 0.23 的时候, 混晶 β -(Al, Ga) $_2$ O $_3$ 颜色均为无色透明; 掺杂浓度等于 0.38 的时候, 生长的晶体出现开裂现象, 并且不透明呈现乳白色, 通过多次试验, 最终确定了 Al_2O_3 的最大组分浓度大约为 0.35。

X 射线定向仪定向, 金刚石线切割机切割后, 将切好的晶片放入马弗炉中, 在空气气氛中 1100 $^{\circ}\text{C}$ 退火 32 h。

6.2 混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ 实际掺杂浓度的测定

实验中对名义 Al³⁺组分浓度 $x_p=0.09, 0.17, 0.23$ 的混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ 粉末样品进行了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测试,结果显示混晶 β -(Ga_{1-x}Al_x)₂O₃ 中实际 Al³⁺组分浓度即 x 的值分别为 0.12, 0.22 和 0.31。

图 26 是 Al³⁺组分浓度与名义 Al³⁺组分浓度的关系曲线,从图中可以看出实际 Al³⁺组分浓度大于名义 Al³⁺组分浓度,原因在于高温烧结陶瓷料棒过程和晶体生长过程中氧化镓的挥发。经过线性拟合,得到了两者的函数关系为:

$$x = 1.33 x_p \quad (17)$$

这个结果表明,能够对混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ 中 Al³⁺浓度进行良好的控制,因此 β -(Al, Ga)₂O₃ 混晶材料能够满足对组分要求比较严格的 β -(Al, Ga)₂O₃ 基器件的要求。

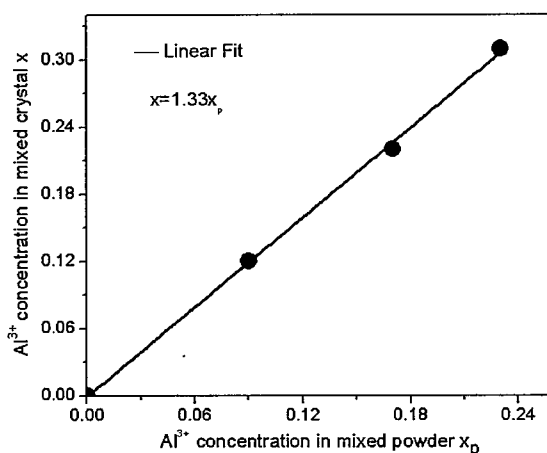
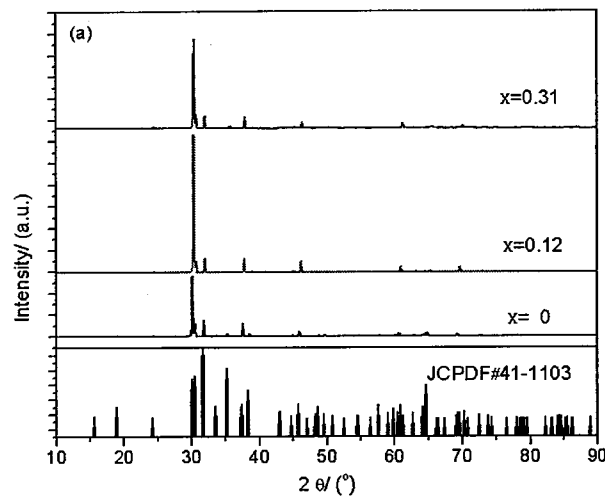


图 26 实际掺杂浓度 x 与名义掺杂浓度 x_p 的关系曲线

6.3 混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ 的物相分析

实验中对上述 Al³⁺组分浓度为 0, 0.12 和 0.31 的 β -(Al, Ga)₂O₃ 混晶进行了 X 射线粉末衍射分析,并且与标准 JCPDF 41-1103 卡片对照,如图 27 所示。图中所测得的衍射峰与纯 β -Ga₂O₃ 单晶的衍射峰一致,没有其他杂质相的存在,保持的 β -Ga₂O₃ 单晶的单斜结构。

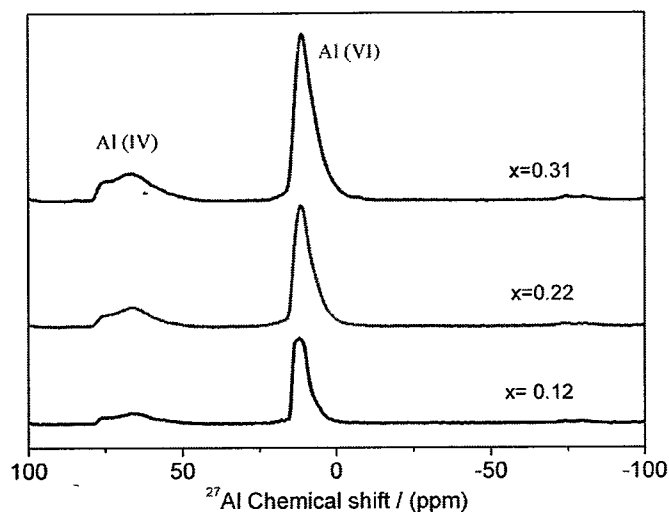
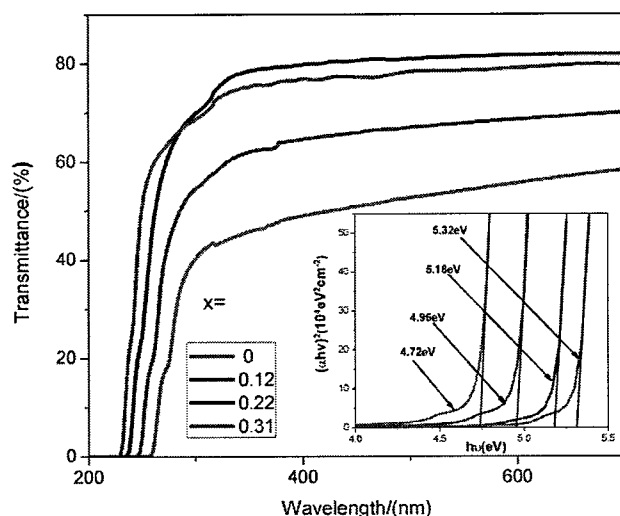
图 27 混晶 β -($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x$) $_2\text{O}_3$ ($x=0, 0.12, 0.31$) 的粉末 XRD 衍射图谱表 9 混晶 β -(Al, Ga) $_2\text{O}_3$ 和纯 β - Ga_2O_3 单晶的晶胞参数

	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$	$V(\text{\AA}^3)$
β - Ga_2O_3	12.2289	3.03736	5.80719	103.842	209.436
β -($\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}$) $_2\text{O}_3$	12.1859	3.02667	5.79099	103.917	207.316
β -($\text{Al}_{0.31}\text{Ga}_{0.69}$) $_2\text{O}_3$	12.1173	3.0040	5.7660	104.003	203.646

表 9 是利用 GSAS/EXIGUI^[52]软件对 X 射线粉末衍射数据进行的分析, 精修计算得到的 β -(Al, Ga) $_2\text{O}_3$ 混晶和纯 β - Ga_2O_3 单晶的晶胞参数。从表中数据可以看到, 掺入 Al^{3+} 后晶体的晶胞参数 a , b , c 以及 V 均比纯 β - Ga_2O_3 单晶的略小, 而 β 稍微增大。 Al^{3+} 在四面体中的半径为 $0.39 \text{ \AA}$, Ga^{3+} 在四面体的半径为 $0.47 \text{ \AA}$; Al^{3+} 在八面体中的半径为 $0.54 \text{ \AA}$, Ga^{3+} 在八面体的半径为 $0.62 \text{ \AA}$ 。因此无论 Al^{3+} 取代 Ga^{3+} 的四配位还是六配位, 其离子半径总是小于 Ga^{3+} 的半径, 这也就导致了当 Al^{3+} 取代 Ga^{3+} 的格位的时候, 发生晶格畸变, 最终使晶胞体积减小, 但是并没有改变基质晶体的晶体结构, 仍然为单斜结构。

6.4 混晶 β -(Al, Ga) $_2\text{O}_3$ 的核磁共振光谱 (NMR) 分析

为了测定 Al^{3+} 取代 Ga^{3+} 的格位, 实验中采用了核磁共振 (NMR) 对混晶 β -($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x$) $_2\text{O}_3$ ($x=0.12, 0.22, 0.31$) 进行了分析, 图 28 为所测得核磁共振光谱图。图中清晰的显示出了两个峰位, 它们的化学位移范围分别为 $-5 \sim 20 \text{ ppm}$ 和 $48 \sim 78 \text{ ppm}$, 分别对应着六配位和四配位, 这说明了 Al^{3+} 取代了 Ga^{3+} 的两个格位。通过对峰强的积分, 发现 Al^{3+} 优先取代 Ga^{3+} 的八面体格位, 并且三个样品中四配位和六配位的比例大约为 1:3。这和郑树文等^[38], 理论计算的 Al^{3+} 取代 Ga^{3+} 的八面体格位后的总能量比 Al^{3+} 取代 Ga^{3+} 的四面体的格位低 0.092 eV 相一致, 又因为两者的能量相差太小, 因此当 Al^{3+} 浓度增大, Al^{3+} 也取代了 Ga^{3+} 的四面体格位。


 图 28 混晶 β -(Ga_{1-x}Al_x)₂O₃ (x=0.12, 0.22, 0.31) 的 NMR 光谱

 图 29 混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ (x=0.12, 0.22, 0.31) 的透过光谱, 插图为通过透过光谱得到的 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系图

6.5 混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ 的透过光谱分析

实验中分别对混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ (x=0.12, 0.22, 0.31) 及纯 β -Ga₂O₃ 单晶晶片进行了透过光谱测试, 如图 29 所示。从图中可以看到一个尖锐的紫外吸收边, 这是来自混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ 的本征吸收。随着 Al³⁺ 组分浓度的增大, 吸收峰的个数并没有改变, 吸收截止边向短波方向移动, 最终由 255 nm 延伸到 228 nm。

实验中还研究了 Al³⁺ 组分浓度对于 β -Ga₂O₃ 禁带宽度的影响。半导体物理中指出, 本征辐射一般情况下指需要能量最大的辐射, 与之对应的带宽就是禁带宽度, 即吸收开始急剧升高时的电子能量就是禁带宽度。 β -Ga₂O₃ 属于直接带隙半导体, 图 29 的插图是通过绘制 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系图, 再根据上述所述利用外推法得到的晶体的禁带宽度。因此在图 29 中选取了曲线急剧变化的位置作出切线得到

禁带宽度。从图中发现 Al 的掺入确实引起了禁带宽度的增大, 由 4.72 eV 增大到 5.32 eV。这和郑树文等^[38]的理论计算和 (Al, Ga)₂O₃ 薄膜得出的结论相一致。

6.6 本章小结

使用浮区法生长了不同浓度的混晶 β -(Al, Ga)₂O₃, 其中 Al³⁺名义掺杂浓度分别为 0.09, 0.17, 0.23, 0.26 和 0.38。当名义掺杂浓度大于 0.26 的时候晶体出现开裂现象, 颜色由无色透明变成乳白色浑浊。通过电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 对上述外形完好透明的晶体进行了测试, 结果显示实际掺杂浓度分别为 0.12, 0.22, 0.31 和 0.35, 实际掺杂浓度大于名义掺杂浓度, 原因是氧化镓的挥发。

XRD 粉末衍射和 NMR 光谱的结果表明, Al³⁺的确进入了 β -(Al, Ga)₂O₃ 晶格中, 并取代了 Ga 的两个格位 (四配位和六配位), 两者比例约为 1:3。混晶保持了 β -Ga₂O₃ 的晶体结构, 仍为单斜结构, 没有其他杂质相的存在, 晶胞参数随着 Al³⁺掺杂浓度的增大逐渐减小。

实验中还对样品进行了透过光谱的测试。结果表明随着 Al³⁺掺杂浓度的增大, 混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ 的紫外吸收边向短波方向移动, 由原来的 255 nm 移动到 228 nm, 根据透过光谱绘制了 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系图, 并根据外推法获得了混晶 β -(Al, Ga)₂O₃ 的禁带宽度范围为 4.72 ~ 5.31 eV。

综上所述, 掺杂 Al³⁺获得的 β -(Al, Ga)₂O₃ 混晶材料其禁宽度可以实现连续可调, 这为基于这种材料的光电子器件提供了一种设计思路。

7 结论与展望

本文对宽禁带透明导电氧化物半导体 β -Ga₂O₃ 单晶进行了系统的研究, 探讨 β -Ga₂O₃ 单晶了生长过程, 分析了 Sn⁴⁺、Si⁴⁺及 Al³⁺离子的掺杂对 β -Ga₂O₃ 单晶的光学性能和电学性能的影响。下面对取得的主要研究成果、论文创新点及进一步研究作一总结:

7.1 主要结论

1. 利用光学浮区法生长了质量较高的透明淡蓝色 β -Ga₂O₃ 单晶。双晶摇摆曲线显示所得晶体的半峰宽为 79.2", 远小于文献报道的结果。利用阴极荧光像(CL) 分析得到晶体的缺陷密度大约为 $6.51 \times 10^5/\text{cm}^2$ 。利用阿基米德排水法测得纯的 β -Ga₂O₃ 单晶的密度为 5.89 g/cm^3 , 这与理论值相符。
2. 使用 SnO₂ 多晶粉末为掺杂剂, 利用光学浮区法生长了两种不同掺杂浓度的 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶。研究了 Sn⁴⁺离子的掺杂对 Sn: β -Ga₂O₃ 单晶性能的影响, 包括拉曼光谱、吸收光谱、荧光光谱和电学性能。实验结果表明 Sn⁴⁺离子掺杂使得拉曼光谱发生了红移, 拉曼峰的强度发生了很大改变, 拉曼峰的个数并没有改变。Sn⁴⁺离子掺杂后晶体的禁带宽度变窄。Sn⁴⁺离子的掺杂抑制了 β -Ga₂O₃ 的部分荧光发射, 荧光光谱中主要的发射峰位于紫外和蓝光区域。Sn⁴⁺离子的掺杂对 β -Ga₂O₃ 电学性能影响很大,
3. 利用光学浮区法生长了两种不同掺杂剂的 Si: β -Ga₂O₃ 单晶。从生长的晶体颜色来看, 两种晶体相差不大, 均为淡蓝色透明晶体。分析了单质 Si 粉末和 SiO₂ 多晶粉末的掺杂对 Si: β -Ga₂O₃ 单晶性能的影响, 包括拉曼光谱、吸收光谱和电学性能。实验结果表明采用两种不同的掺杂剂对 Si: β -Ga₂O₃ 单晶的吸收光谱及拉曼光谱影响基本相同。而不同的掺杂剂对 Si: β -Ga₂O₃ 单晶的电学性能影响较大, 在相同掺杂浓度及生长条件下, 使用 SiO₂ 多晶粉末获得 Si: β -Ga₂O₃ 单晶载流子浓度和电导率均大约为使用单质 Si 的 1.25 倍, 而两者的电导率均达到 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。
4. 利用光学浮区法生长了不同组分的 β -(Al, Ga)₂O₃ 混晶, 并最终确定了 Al³⁺的最大名义浓度为 0.26。通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES) 确定了各个不同名义浓度分别对应的实际浓度。通过 XRD 粉末衍射确定获得的混晶保持了 β -Ga₂O₃ 的晶体结构, 并且没有其他杂质相存在, 为纯的 β 相, 通过 GSAS/EXIGUI 软件分析得到了不同掺杂浓度的 β -(Al, Ga)₂O₃ 混晶的晶胞参数。分析了不同组分对 β -(Al, Ga)₂O₃ 混晶性能的影响, 包括透过率、核磁共振光谱(NMR)。透光光谱显示, 随着 Al³⁺掺杂浓度的提高, 吸收截止向短波方向移动, 由 255 nm 移动到 228 nm。通过绘制 $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ 关系图, 得出了 Al³⁺掺杂后, β -(Al, Ga)₂O₃ 混晶的禁带调节范围为 4.72 ~ 5.31 eV。通过对 NMR 光谱的分析得知,

Al³⁺的确进入了 β -Ga₂O₃ 的格位，并取代了四配位和六配位的 Ga³⁺，两者的比例大约为 1:3。

7.2 论文创新点

1. 光学浮区法生长单晶时用到了缩颈工艺，获得了质量良好的纯 β -Ga₂O₃ 单晶。
2. 通过掺杂 Sn⁴⁺和 Si⁴⁺大大提高了 β -Ga₂O₃ 单晶电导率，可望用于 GaN 基 LED 的衬底材料。
3. 首次利用 Al³⁺掺杂获得了 β -(Al, Ga)₂O₃ 混晶，通过掺杂不同浓度的 Al³⁺可以实现 β -(Al, Ga)₂O₃ 禁带宽度的连续可调。

7.3 展望

1. 需要探索其他晶体生长方法来实现 β -Ga₂O₃ 单晶的大尺寸生长，以实现 β -Ga₂O₃ 单晶商业应用。可以尝试提拉法和导模法进行生长。
2. β -Ga₂O₃ 单晶的导电性与生长气氛之间的关系需要进行研究，寻找更加准确的控制其导电性的方法。
3. β -Ga₂O₃ 单晶的抛光工艺及位错密度测试需要进一步的研究。
4. 需要将 Sn: β -Ga₂O₃、Si: β -Ga₂O₃ 和 β -(Al, Ga)₂O₃ 混晶制作成器件，通过测试器件的性能来对上述晶体作出评价。
5. β -(Al, Ga)₂O₃ 混晶的光学性能及电学性能需要进一步的研究。