

分类号_____

密级_____

UDC_____

编号 200418014000673

中国科学院研究生院

博士学位论文

GaN 基器件衬底材料

β -Ga₂O₃ 单晶的生长及性质研究

张 俊 刚

指导教师 徐 军研究员 博士毕业

中国科学院上海光学精密机械研究所

申请学位级别 博 士 学科专业名称 材料学

论文提交日期 2007.1.18 论文答辩日期 2007.2.2

培养单位 中国科学院上海光学精密机械研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 杨辉 研究员

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：张俊刚

签字日期：2007 年 2 月 2 日

学位论文授权使用授权书

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：张俊刚

签字日期：2007年 2 月 2 日

指导教师签名：

签字日期：2007年 2月 5 日

学位论文作者毕业去向：_____

工作单位：_____ 电话：_____

通信地址：_____ 邮编：_____

电子邮件地址：zjg_dd0330@163.com

GaN 基器件衬底材料

β -Ga₂O₃ 单晶的生长及性质研究

张俊刚

导 师: 徐 军 研究员
指导老师: 夏长泰 研究员
 邓 群 博士

摘 要

半导体照明产业的迅猛发展, 使半导体发光器件的主要基础材料 GaN 基宽禁带半导体材料受到了前所未有的关注。它们物理性能优异, 带隙宽、物理强度高化学性能稳定, 在高亮度发光二极管、短波长半导体激光器、紫外光探测器等领域有着广泛的应用。但遗憾的是 GaN 单晶至今无法实现商业化, 因此 GaN 材料的应用只能依赖于异质外延膜。目前, 发展高亮度半导体照明所需要的高质量 GaN 薄膜受制于异质衬底, 寻找新型 GaN 衬底材料是半导体照明产业的关键一环。

本论文顺应半导体照明产业的需要, 研究了一种新型的宽禁带半导体透明导电材料—— β -Ga₂O₃ 单晶的生长与性质, 同时还对以 β -Ga₂O₃ 单晶为基质的复合衬底材料 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 制备方法进行了详细的研究。

本论文的主要研究内容包括:

1. 利用浮区法生长得到了高质量 β -Ga₂O₃ 单晶。解决了单晶生长的开裂问题, 能够稳定地生长超过 1 cm 的无宏观缺陷的单晶体。经过多次工艺改进, 晶体质量有了极大的提高, 其双晶摇摆曲线的半高全宽 (Full width at half maximum, FWHM) 仅为 59.5 弧秒, 远远小于文献报道。

2. 研究了 β -Ga₂O₃ 单晶的光学性能。在 β -Ga₂O₃ 单晶的吸收光谱上观察到两个位于吸收截止边上的吸收肩，并分析了该吸收肩的来源。在 β -Ga₂O₃ 单晶的荧光谱上，除了紫外、蓝、绿光三种特征发光外，还首次观察到了红光发射，并探究了发光的来源。研究了退火对光谱的影响。

3. 研究了 β -Ga₂O₃ 单晶的电学性能，结果表明 β -Ga₂O₃ 单晶的导电性能各向异性， b 轴向的电导率明显高于 a 、 c 轴向，这与 β -Ga₂O₃ 单晶的结构特点相关。

4. 首次在 β -Ga₂O₃ 单晶中观察到了上转换发光。

5. 生长了不同浓度 Sn⁴⁺ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶，研究了 Sn⁴⁺ 掺杂对 β -Ga₂O₃ 单晶性能的影响，包括对光学性能、电学性能的影响。结果表明 Sn⁴⁺ 掺杂能够抑制 β -Ga₂O₃ 单晶的部分发光；电导率随着 Sn⁴⁺ 掺杂浓度的增加而增加。

6. 生长了不同浓度 Cr³⁺ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Cr 单晶，研究了它们的发光性能，探索其作为荧光衬底的可能。

7. 利用气相传输平衡 (VTE) 技术在 β -Ga₂O₃ 单晶 (100) 表面生成 LiGaO₂ 薄膜，构成 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃。研究结果表明 VTE 处理温度对 LiGaO₂ 的形成是关键因素，VTE 处理温度为 800℃ 时，VTE 反应开始进行，并形成织构，当温度升高到 1100℃， β -Ga₂O₃ 单晶表面形成高度<001>取向的 LiGaO₂ 薄膜。同时，VTE 温度越高复合衬底的透过率越高。

8. 高温退火处理使 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 复合衬底的 LiGaO₂ 薄膜随退火温度不同而呈现深浅程度不同的红色，这是因为在 LiGaO₂ 薄膜内出现色心，该色心主要与 Li 的挥发有关，并且，在不同退火温度下，Li 空位所处格位不同，产生不同的色心。

9. 利用 PLD 方法在 β -Ga₂O₃ 衬底上制备了 ZnO 薄膜。研究了 β -Ga₂O₃ (100) 面与 ZnO(0001)面的失配率。详细研究了该 ZnO 薄膜的光学、电学性

质。对 ZnO 薄膜退火处理之后发现有新相生成, ZnO 薄膜的电导率下降, 光学性质也发生了改变。

10. 利用 MOCVD 方法在 β -Ga₂O₃ 衬底上制备了 GaN 薄膜。研究计算了 β -Ga₂O₃ (100) 面与 GaN(0001)面的失配率。详细研究了该 GaN 薄膜的光致发光谱和电致发光谱。

11. 将以 β -Ga₂O₃ 为衬底制备的 GaN 薄膜制成 LED, 并被成功点亮, 发出绿光。

关键词: GaN 衬底, β -Ga₂O₃, 浮区法, LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 复合衬底

Growth and Characterization of Single Crystal β -Ga₂O₃: A New Substrate Material for GaN Based Devices

Zhang Jungang

Directed by: Xu Jun

Abstract

The wide band gap semiconductor GaN, which is the main fundamental material for semiconductor emission devices, recently has received considerable attention due to the rapid development of semiconductor lighting industry. The exceptional physical properties, notably the wide bandgap, high physical strength and outstanding chemical stability, make it ideal for many optoelectronic devices such as high light LEDs, short wave length semiconductor lasers, ultraviolet (UV) sensors. Unfortunately, GaN single crystals still aren't commercially available. So most of its applications rely on GaN heteroepitaxial thin films deposited on foreign substrates. Recently, foreign substrates have been the bottle-neck of device quality of GaN films used for high lighting semiconductor emission. Pursuing the new GaN film substrates is now one of the most important missions for semiconductor lighting.

For the development of semiconductor lighting, some new substrates for GaN films were investigate in this thesis. It is including β -Ga₂O₃ single crystals and β -Ga₂O₃ based composite substrates LiGaO₂/ β -Ga₂O₃. Not only their preparation but also their characterizations were investigated in detail.

Following are the summary of the main content,

1. High quality β -Ga₂O₃ single crystals were successfully grown by floating zone technique. The problem of cracking was resolved and the non-macro-imperfect single crystals larger than 1 cm can be stably grown. After optimizations, the quality of the crystals were highly increased, the full width at half maximum of double crystal rocking curve was as small as 59.5 arcsec, which is much smaller than reported.

2. The optical properties of β -Ga₂O₃ single crystals have been studied. Two absorption shoulders in the absorption spectra have been observed and the origin has been explained. In the luminescence spectra, UV, blue and green three character emission peaks and a red one have been observed. The origins of the emissions were investigated.

3. The electrical properties of β -Ga₂O₃ single crystals have been investigated. It is found that the conductivity along b axis is larger than those of a and c axis. This Anisotropy is the result of the structural particularity.

4. The upper transition in β -Ga₂O₃ single crystal has been observed.

5. Single crystals β -Ga₂O₃:Sn with different Sn⁴⁺ concentrations were successfully grown. The influences of Sn⁴⁺ concentration on optical and electrical properties were carefully studied. It is shown that Sn⁴⁺ can restrain part emission of β -Ga₂O₃ crystals. Conductivities increased with the increasing of Sn⁴⁺.

6. Single crystals β -Ga₂O₃:Cr with different Cr³⁺ concentrations were successfully grown. Their optical properties were investigated in detail.

7. LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ composite substrates were fabricated by vapor transport equilibrium (VTE) technique. It is shown that the VTE temperature is the critical factor for the formation of composite substrate. At 800°C, the VTE reaction begin and the texture were formed. When increasing the temperature to 1100°C, highly <001>

oriented LiGaO₂ film was fabricated on β -Ga₂O₃ wafer. The transmission increased with the increasing of VTE temperatures.

8. After high temperature annealing the color of LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ composite substrates changed from white to red. These phenomena are due to the color centers introduced by Li vacancies. It is found that the Li vacancies are different at different annealing temperature.

9. ZnO films were deposited on β -Ga₂O₃ substrates by PLD. The lattice relation between ZnO (0001) and β -Ga₂O₃ (100) was studied. The optical and electrical properties as well as the influence of annealing were studied in detail. It is found that anneal change their optical and electrical properties due to introducing a new phase in the films.

10. GaN films were deposited on β -Ga₂O₃ substrates by MOCVD. The lattice relation between GaN (0001) and β -Ga₂O₃ (100) was studied. The PL and EL spectra were studied in details.

11. The GaN/ β -Ga₂O₃ based LED was successfully lightened and emit green light.

Key words: GaN substrates, β -Ga₂O₃, floating zone technique, LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ composite substrates

目录

1	文献综述	1
1.1	引言	1
1.2	GaN 半导体材料研究进展	8
1.2.1	GaN 的材料特性	8
1.2.2	GaN 材料的制备	14
1.2.3	GaN 外延生长用衬底材料	18
1.3	β -Ga ₂ O ₃ 单晶体的研究进展	21
1.3.1	β -Ga ₂ O ₃ 结构	22
1.3.2	β -Ga ₂ O ₃ 基本性能与应用	23
1.3.3	β -Ga ₂ O ₃ 晶体导电特性	24
1.3.4	β -Ga ₂ O ₃ 单晶生长	25
1.4	本课题的提出和研究内容	30
2	实验方法	32
2.1	β -Ga ₂ O ₃ 单晶的制备方法—浮区法	32
2.2	LiGaO ₂ / β -Ga ₂ O ₃ 复合衬底的制备	34
2.3	β -Ga ₂ O ₃ 衬底上薄膜的制备	35
2.3.1	金属有机物化学气相沉积法 (MOCVD)	35
2.3.2	脉冲激光溅射沉积 (PLD)	36
2.4	性能表征方法	37
2.4.1	吸收/透过光谱	37
2.4.2	紫外/可见激发与发射光谱	37
2.4.3	飞秒激光辐照	38
2.4.4	光学显微镜	39
2.4.5	扫描电子显微镜 (SEM)	40
2.4.6	原子力显微镜 (AFM)	41
2.4.7	X 射线荧光光谱分析 (XRF)	42
2.4.8	X 射线衍射分析	43
2.4.9	电阻率测试	44
3	β -Ga ₂ O ₃ 单晶生长及性能	45
3.1	β -Ga ₂ O ₃ 单晶的浮区法生长	45
3.1.1	原料棒的制备	45

3.1.2	单晶生长	45
3.1.3	样品制备	45
3.2	β -Ga ₂ O ₃ 单晶结晶质量的研究	47
3.2.1	生长方向、气氛对晶体生长的影响	47
3.2.2	高分辨 X 射线衍射研究	50
3.2.3	晶体缺陷观察	52
3.3	β -Ga ₂ O ₃ 单晶光学性能	53
3.3.1	吸收光谱	53
3.3.2	退火对吸收光谱的影响	56
3.3.3	荧光光谱	57
3.3.4	退火对荧光光谱的影响	61
3.3.5	上转换发光效应	62
3.4	β -Ga ₂ O ₃ 单晶的电学性质	63
3.5	β -Ga ₂ O ₃ 单晶的热膨胀	65
3.6	β -Ga ₂ O ₃ 单晶掺杂及性能研究	67
3.6.1	β -Ga ₂ O ₃ : Sn 单晶的生长及性能研究	67
3.6.2	β -Ga ₂ O ₃ : Cr 单晶的生长及性能研究	73
3.7	本章小结	79
4	LiGaO ₂ / β -Ga ₂ O ₃ 复合衬底和性能研究	82
4.1	LiGaO ₂ / β -Ga ₂ O ₃ 复合衬底的制备	82
4.2	LiGaO ₂ / β -Ga ₂ O ₃ 复合衬底的摇摆曲线	83
4.3	VTE 温度对 LiGaO ₂ / β -Ga ₂ O ₃ 复合衬底的影响	84
4.3.1	对表面形貌的影响	84
4.3.2	对透过率的影响	87
4.4	退火对 LiGaO ₂ / β -Ga ₂ O ₃ 复合衬底的影响	88
4.4.1	退火对形貌的影响	88
4.4.2	退火对吸收谱的影响	90
4.5	本章小结	93
5	β -Ga ₂ O ₃ 衬底上 ZnO 和 GaN 薄膜的外延生长研究	94
5.1	β -Ga ₂ O ₃ 衬底上 ZnO 薄膜的外延生长	94
5.1.1	ZnO 与 β -Ga ₂ O ₃ 晶格匹配关系分析	94
5.1.2	ZnO 薄膜的制备	95
5.1.3	ZnO 薄膜的形貌	96
5.1.4	ZnO 薄膜的光致发光谱	97

5.1.5 ZnO 薄膜的透射光谱及光学带隙	98
5.1.6 ZnO 薄膜的电学性能	99
5.1.7 退火对 β -Ga ₂ O ₃ 衬底上生长的 ZnO 薄膜性质的影响	99
5.2 β -Ga ₂ O ₃ 衬底上 GaN 薄膜的外延生长	103
5.2.1 GaN 与 β -Ga ₂ O ₃ 晶格匹配关系	103
5.2.2 GaN 薄膜的制备	104
5.2.3 GaN 薄膜的光谱	104
5.3 本章小结	105
6 结论	107
6.1 主要结论	107
6.2 论文创新点	108
6.3 需进一步研究的问题	109
参考文献	110
张俊刚在攻读博士学位期间发表的论文及申请专利目录 ..	120
致 谢	122
张俊刚个人简历	124

1 文献综述

1.1 引言

从古至今，人类照明技术不断进步，自从爱迪生发明白炽灯后，照明从用火发展到用电，发生了根本的变化。但白炽灯在给人带来光明的同时，也要人类付出高昂的代价，因为钨丝发光的白炽灯发光效率非常低，耗费了大量的电能，虽然白炽灯之后的荧光灯有所改进，但耗电量仍然很大，照明耗电量在各个国家的总发电量中占有很大的比例。目前，我国照明耗电大体占全国总发电量的 10-12%，2001 年我国总发电量为 14332.5 亿千瓦时（度），年照明耗电达 1433.25-1719.9 亿度，为三峡水力发电工程投产后年发电能力（840 亿度）的两倍左右。因此，照明节电，具有重要意义。1993 年 11 月，中国国家经贸委开始启动中国绿色照明工程，并于 1996 年正式列入国家计划。1998 年 1 月 1 日我国颁布了节能法，其中包括照明节电，在现今全球面临能源危机的冲击下，急需寻找一种节省能源的照明光源。要想节省电就必须要提高它的发光效率，而白炽灯、卤钨灯发光效率为 12~24 流明/瓦，荧光灯 50~70 流明/瓦，钠灯 90~140 流明/瓦，大部分的耗电变成热量损耗。1962 年，一种将电能转换为光能的发光二极管（light emitting diode, LED）问世，极大地提高了发光效率，LED 发光效率经改良后可以达到 50~200 流明/瓦。

发光二极管（如图 1-1 所示）主要由 PN 结芯片、电极和光学系统组成。其发光过程包括三部分：正向偏压下的载流子注入、复合辐射和光能传输。微小的半导体晶片被封装在洁净的环氧树脂物中，当电子经过该晶片时，带负电的电子移动到带正电的空穴区域并与之复合，电子和空穴消失的同时产生光子。由于不同的材料具有不同的带隙，从而能够发出不同颜色的光。电子和空穴之间的能量（带隙）越大，产生的光子的能量就

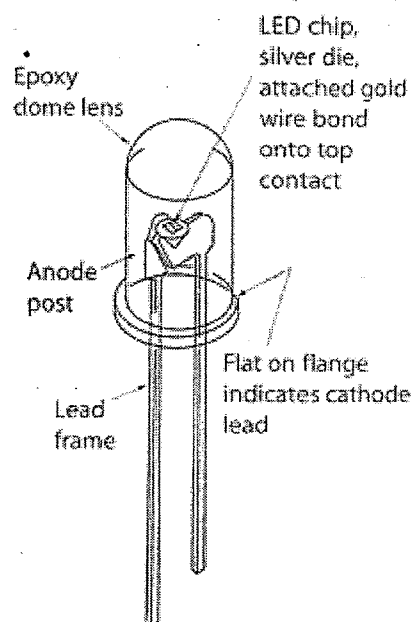


图 1-1 发光二极管结构示意图

越高。光子的能量与光的颜色对应，可见光的频谱范围内，蓝色光、紫色光携带的能量最多，桔色光、红色光携带的能量最少。

与白炽灯、荧光灯相比，LED 光源具有如下的特点：

(1) 电压低：LED 使用低压电源，供电电压在 6-24V 之间，所以它比目前所使用的照明电源更安全，LED 灯体积小、重量轻，采用环氧树脂封装，可承受高强度机械冲击和震动，不易破碎特别适用于公共场所。

(2) 能效高：消耗能量较同光效的白炽灯减少 80%。

(3) 使用寿命长：使用寿命可达 6 万至 10 万小时，比传统光源寿命长 10 倍以上，可以大大降低灯具的维护费用，避免经常换灯。

(4) 稳定性高：10 万小时，光衰仅为初始的 50%。

(5) 响应时间短：白炽灯的响应时间为毫秒级，LED 灯的响应时间为纳秒级。

(6) 颜色多变：改变电流可以变色，发光二极管方便地通过化学修饰方法，调整材料的能带结构和带隙，实现多色发光。

(7) 适用性高：每个单元 LED 小片很小，可以制备成各种形状的器件，适合于易变的环境。

(8) 对环保有利：LED 为全固态发光体，耐震、耐冲击不易破碎；不含汞、钠元素等可能危害健康的物质，所以被称为“绿色光源”；废弃物可回收，没有污染。

(9) 安全可靠性强：LED 发热量低，无热辐射，为冷光源，可以安全触摸。

LED 以其固有的优越性正吸引着世界的目光。美国、日本等国家和台湾地区对 LED 照明效益进行了预测，美国 55%白炽灯及 55%的日光灯被 LED 取代，每年节省 350 亿美元电费，每年减少 7.55 亿吨二氧化碳排放量。日本 100%白炽灯换成 LED，可减少 1~2 座核电厂发电量，每年节省 10 亿公升以上的原油消耗。台湾地区 25%白炽灯及 100%的日光灯被白光 LED 取代，每年节省 110 亿度电。因此各国都陆续投入巨资，推出各种半导体照明计划^[1]：

日本“21 世纪照明”计划，1998 年日本率先在世界上开展了“21 世纪照明”计划，该计划由日本金属研发中心和新能源产业技术综合开发机构发起和组织，参与机构包括 4 所大学、13 家公司和一个协会，整个计划的财政预算为 60 亿日元。主要目的是通过使用长寿命、更薄更轻的 GaN 高效蓝光和紫外 LED 技术使得照明的能量效率提高为传统荧光灯的两倍，减少 CO₂ 的产生，并在 2006 年完成用白光发光二极管照明替代 50%的传统照明。

美国“半导体照明国家研究项目”，由美国能源部制定，参加者包括 13 个国家重点实验室、公司和大学，耗资 5 亿美元。从 2000 年到 2020 年，美国半导体照明计划预计：减少 2.58 亿吨碳污染物的排出；少建 133 座新的电站；预计到 2010 年，半导体灯照明取代 55%的白炽灯和荧光灯，到 2025 年，固态照明光源的使用将使照明用电减少一半，每年节电额达 350 亿美元；累计节约财

政开支 1150 亿美元；形成一个每年产值超过 500 亿美元的半导体照明产业市场。

欧盟的“彩虹计划”，2000 年 7 月欧盟启动了“彩虹计划”，参与者包括 6 个大公司、2 所大学，希望通过应用半导体照明实现高效、节能、不使用有害环境的材料、模拟自然光的目标。

韩国“GaN 半导体开发计划”，从 2000 年至 2008 年，韩国开展了“GaN 半导体开发计划”。参与者包括 Samsung、LG 等大公司，由政府投入 4.72 亿美元，企业投入 7.36 亿美元，研究包括以 GaN 为研究材料的白光 LED，蓝、绿光 Laser Diode 及高功率电子组件 HEMT。

中国“国家半导体照明工程”，2003 年 6 月，中国也紧急启动了“国家半导体照明工程”旨在迎接新的照明革命，加速我国半导体照明技术和产业化发展而实施的科技计划。

各国对半导体照明的重视也带动了半导体照明市场的迅速发展，Strategies Unlimited 公司指出高亮度 LED 行业过去有着显著的增长。从 1995 年开始，高亮度 LED 市场平均每年以 46% 增长，在 2004 年达到 37 亿美元。而在 2006 年达到 46.7 亿美元，图 1-2 是 1995 年到 2006 年高亮度 LED 市场的增长情况。

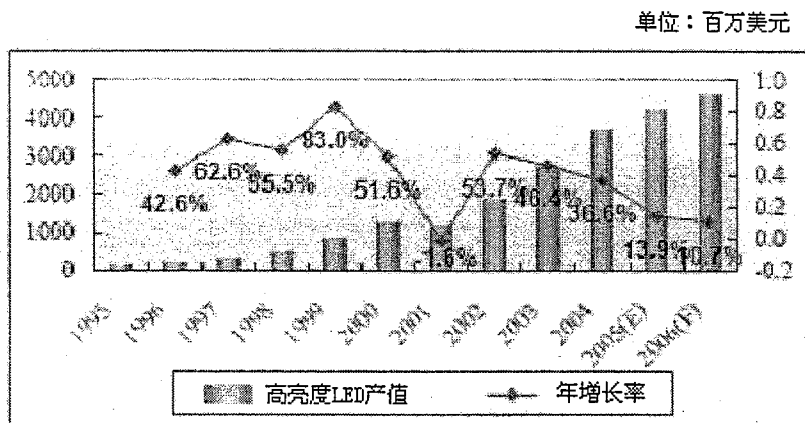


图 1-2 1995~2006 高亮度 LED 市场分析

巨大的市场，吸引了各国的企业介入其中，日本日亚化工、丰田合成、SONY、佳友电工等都已 LED 照明产品问世。世界著名的照明公司，如飞利浦、欧司朗、GE 等也投入大量的人力物力，进行 LED 照明产品的研究开发和生产。美国 GE 公司和 EMCORE 公司合作成立新公司，专门开发白光 LED，以取代白炽灯、紧凑型荧光灯、卤钨灯和汽车灯。德国欧司朗公司与西门子公司合作开发 LED 照明系统。

我国的半导体照明的研究与发展开始于上世纪 60、70 年代中国科学院对发光科学的研究；80 年代开始从研究走向生产，早期引进管芯进行封装，技术门

槛低；90 年代引进外延片进行加工，进而开展技术含量很高的外延片的研发和小批量生产；2002 年初具规模；2003 年后，上海、大连、南昌、厦门已成为国家四大半导体照明基地。

我国半导体照明市场在景观照明、交通信号灯、室内装饰灯、汽车用灯多种新兴应用市场的推动下，LED 销量保持快速增长。2005 年中国半导体照明用 LED 市场销量突破 10 亿个达到 11.7 亿个，比 2004 年增长了 49.0%。图 1-3 是 2001-2005 年中国半导体照明市场规模，从图中可以清楚看到近年来我国 LED 市场的蓬勃发展。

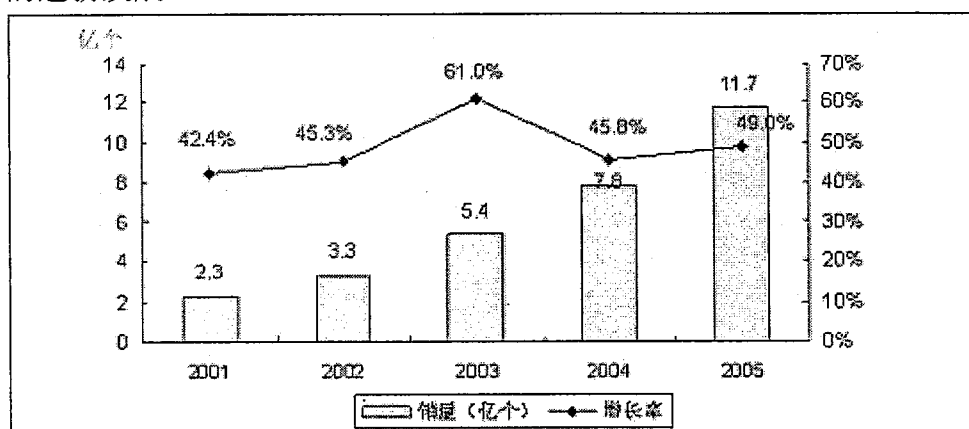


图 1-3 2001-2005 年中国半导体照明市场规模（资料来源：赛迪顾问）

由于 LED 在汽车应用中逐渐从内饰、汽车第三刹车灯，转向雾灯、车大灯的应用，对于白光 LED 的需求逐渐上升，白光 LED 的增长速度很快，2005 年白光 LED 在半导体照明市场中实现了 111.6% 的增长速度。蓝光 LED 在景观照明、室内装饰灯应用的带动下，2005 年也实现了 115.6% 的增长速度。红光、绿光及其他颜色 LED 的销量分别比 2004 年增长了 46.0%、42.9% 和 47.0%。图 1-4 是 2005 年按颜色分中国半导体照明市场规模。

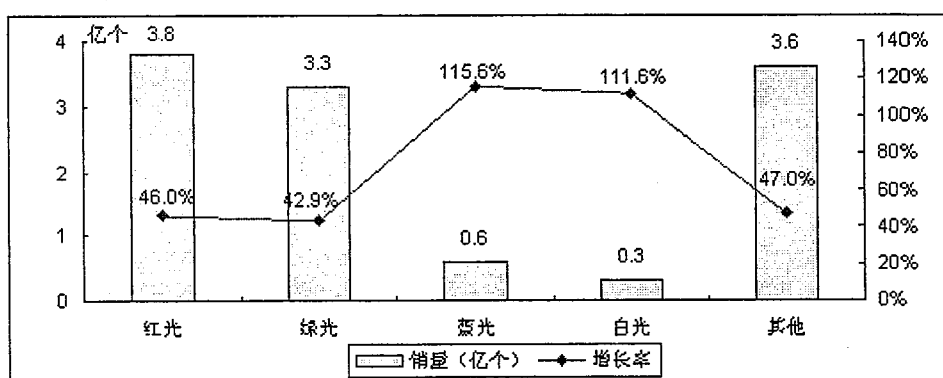


图 1-4 2005 年按颜色分中国半导体照明市场规模（资料来源：赛迪顾问）

我国半导体照明产业的迅猛发展是由于国内在 LED 研究上具有一些优势：

拥有巨大的照明工业和照明市场。美国现在每年照明用电 6000 亿度，约占用电总量的 20%。我国每年照明用电只有 2000 亿度，占全国用电总量的 12%。这意味着照明工业在我国有巨大的发展空间。

我国在这个领域已具备一定技术和产业基础。我国自主研制的第一个发光二极管(LED)，比世界上第一个发光二极管仅仅晚几个月。

发展半导体照明产业能够发挥我国的优势。半导体照明产业，特别是位于产业链下游的芯片封装和照明系统产业，既是一个技术密集型产业，又是一个

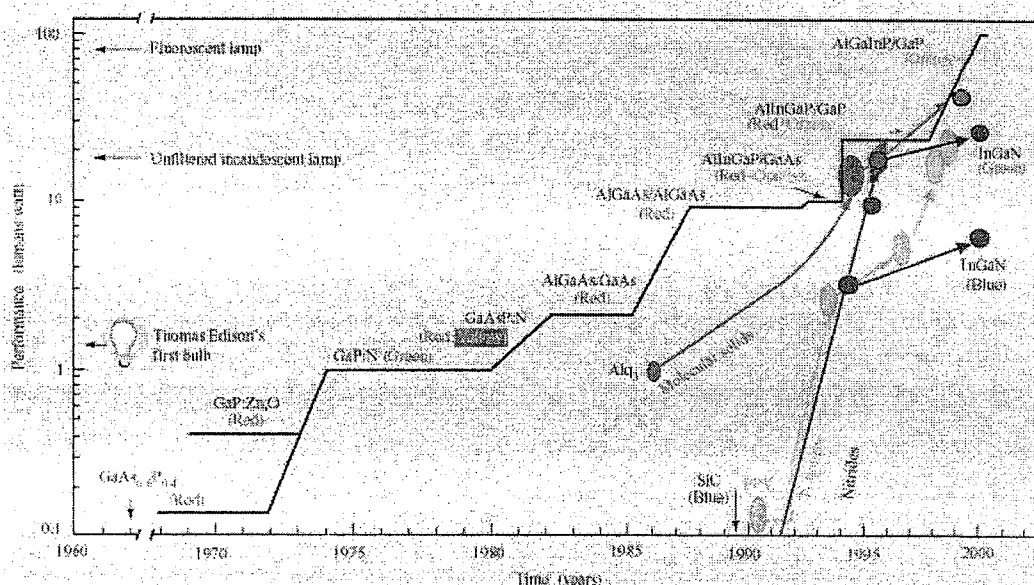


图 1-5 LED 发展历史示意图^[2]

劳动密集型产业。发展半导体照明产业，能够充分发挥我国的人力资源优势，带动相关产业，并增加出口，吸纳就业。

尽管市场前景看好，但是目前还有存在些技术问题。

首先是光通量和发光效率有待进一步提高。LED 的发光效率是在不断发展提高的（如图 1-5 所示），60 年代最初的 LED 所用的材料是 GaAsP，发红光（ $\lambda=650\text{nm}$ ），在驱动电流为 20 毫安时，光通量只有千分之几个流明，相应的发光效率约 0.1 流明/瓦。70 年代中期，引入元素 In 和 N，使 LED 产生绿光（ $\lambda=555\text{nm}$ ），黄光（ $\lambda=590\text{nm}$ ）和橙光（ $\lambda=610\text{nm}$ ），光效也提高到 1 流明/瓦。到了 80 年代初，出现了 GaAlAs 的 LED 光源，使得红色 LED 的光效达到 10 流明/瓦。90 年代初，发红光、黄光的 GaAlInP 和发绿、蓝光的 GaInN 两种新材料的开发成功，使 LED 的光效得到大幅度的提高。在 2000 年，前者做成的 LED 在红、橙区（ $\lambda=615\text{nm}$ ）的光效达到 100 流明/瓦，而后者制成的 LED 在绿色区域（ $\lambda=530\text{nm}$ ）的光效可以达到 50 流明/瓦。最近，LED 生产商 Cree 公司宣布该公司研制出新型高亮度 LED XLamp® 7090 系列，700mA 下，光通

量达到 160lm；350mA 下典型光通量 80lm、光效 70lm/W，最高光通量达 95lm。XLamp® 7090 光效达到目前 350mA 级的最高峰。

其次，对于一般照明而言，人们更需要白色的光源。目前 LED 的发光还无法与自然光相比，LED 发出的光白中带黄，明显失真。

由于 LED 发出的光是单色光，要得到白光，根据三基色原理，需要红、绿、蓝三基色来合成白光，根据国际照明委员会（CIE）的色品图（如图 1-6），其他的颜色混合也可以组成白光：红色+青色=白色；绿色+品红=白色；蓝色+黄色=白色。

1998 年白光 LED 首次开发成功。这种 LED 是将 GaN 芯片和钇铝石榴石（YAG）封装在一起做成。GaN 芯片发蓝光（ $\lambda=465$ nm），高温烧结制成的含 Ce^{3+} 的 YAG 荧光粉受此蓝光激发后发出黄色光发射，峰值 550 nm。蓝光 LED 基片安装在碗形反射腔中，覆盖以混有 YAG 的树脂薄层，约 200~500

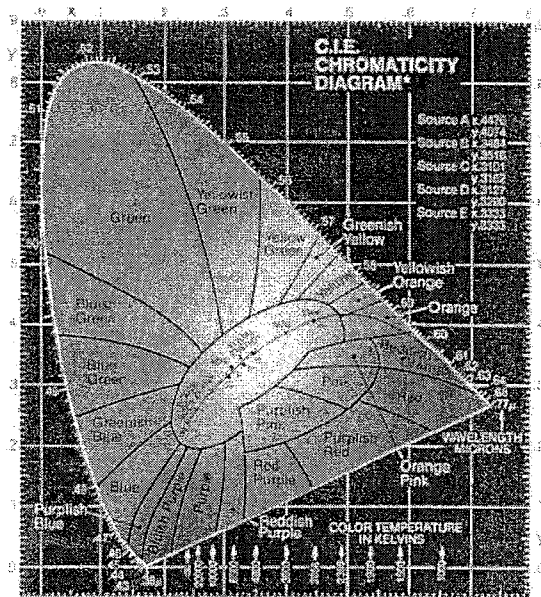


图 1-6 国际照明委员会（CIE）的色品图

nm。LED 基片发出的蓝光一部分被荧光粉吸收，另一部分蓝光与荧光粉发出的黄光混合，可以得到白光。这种最早出现的技术方案（图 1-7 (a)），至今仍是白光 LED 的主流。常见的白光技术方案还包括蓝光芯片加红绿荧光粉（图 1-7 (b)）；紫光芯片加红绿蓝荧光粉（图 1-7(c)）；红绿蓝芯片混合封装（图 1-7 (d)）。图 1-7 中的(e)表示的是一种新型的白光 LED 技术路线：由发光薄膜发出的蓝光和衬底上被激发出的黄光混色成白光。这种能够被激发发光的衬底称为荧光衬底。荧光衬底这一概念首先是由美国 Cermet 公司的 Jeff Nause 提出的^[3]，他与 Georgia 技术公司的 Ian Ferguson 和 Alan Doolittle 美国能源部资助，他们要开发 ZnO 荧光衬底来作为固体照明光源新型衬底材料。在这一项目中他们计划制备出不用传统荧光粉的 LED。日本住友电工曾开发出 ZnSe 荧光衬底，但发光效率较差^{[4]~[6]}。日本名城大学的上山智教授宣布他的实验室成功地利用 SiC 荧光衬底与紫光 LED 复合制备了高效白光 LED。这一新型白光 LED 的光效高达 130 流明/瓦。上山智教授的发明使白光 LED 的光效翻了一番，的确是一个重大突破^[7]。利用荧光衬底制备白光 LED 可以更节能，降低 LED 的制备成本，并且能够摆脱传统的荧光粉束缚。解决白光发光缺陷，提高亮度，发展高亮度及超高亮度白光 LED 是半导体照明技术的未来发展趋势。

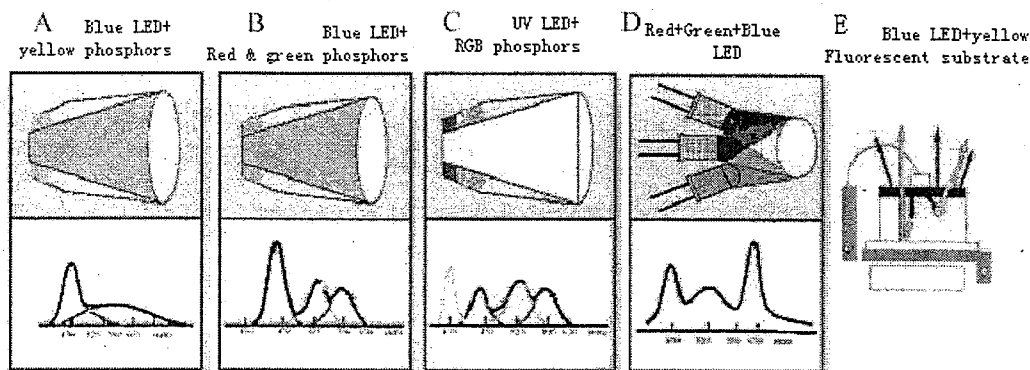


图 1-7 实现白光 LED 的几种技术方案

最后, LED 的价格较高, 这也是影响 LED 照明普及的主要原因。但近年来由于晶片技术的改良, 制造成本正在急剧下降, LED 的性价比比较高也可以在某些程度上削弱价格高的劣势。

另外, 红、绿、蓝三基色 LED 的发展很不平衡, 高亮度的 AlGaInP 红光 LED 和 GaInN 绿光 LED 已经商品化, 而 GaN 基蓝光 LED 还存在诸多的技术难题。GaN 基半导体材料和器件的发展主要受到两个因素的困扰^{[8]-[12]}。

1. 非掺杂的氮化物剩余电子浓度过高, 不易获得 p 型掺杂, 而 p 型掺杂的 GaN 是制备氮化物高亮度发光二极管 (LED) 和激光二极管 (LD) 的基础。GaN 的 p 型化曾一度成为氮化物应用的主要障碍之一。直到 1989 年, Amano 等人^[13]对 MOCVD 生长的 Mg 掺杂 GaN 单晶薄膜进行低能电子辐照 (LEEBI) 后处理工艺, 首次获得 p 型 GaN。1992 年, Nakamura^[14]研究小组用 N₂ 气氛下热退火的方法获得了良好的 p 型 GaN 材料。热退火方法方便简捷、p 型化样品空穴浓度均匀, 成为 p 型化的 GaN 层的主要方法, 也初步解决了氮化物 p 型化问题。

2. 由于 GaN 晶体的熔点极高 (约为 2800K), 达到其熔点时的平衡蒸汽压很大 (约 4.5GPa), 而且在空气中, GaN 在 1000℃ 左右就很容易分解, 因此 GaN 体单晶的制备极其困难, 而目前又缺乏与 GaN 晶格匹配而且热兼容的合适衬底, 导致外延膜本身的缺陷密度过高, 难以获得器件质量级的 GaN 外延膜。

由于 p 型掺杂问题的初步解决, 寻找匹配衬底材料、进一步提高外延膜质量就成为目前 GaN 基半导体材料和器件发展的迫切需要。GaN 薄膜的传统衬底材料是白宝石衬底 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 但它与 GaN 的晶格失配高达 14%, 热膨胀系数失配更是高达 34%, 这样大失配条件下的异质外延导致外延层中的高位错密度, 严重地损害到器件的性能和可靠性; 另外, 白宝石本身不导电, 不能制作电极, 这不利于后期器件的制作; 氧化镓 ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) 是近年来提出的一种新型衬底材料, 它与 GaN 的晶格失配率小于 5%, 完全符合 GaN 薄膜外延需要。并且 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 是宽禁带半导体, 具有导电性, 作为导电衬底它可以优化器件设

计, 提高其集成化程度。本论文的工作就是探究衬底材料 β -Ga₂O₃ 晶体的制备、性能及相关应用。

1.2 GaN 半导体材料研究进展

1.2.1 GaN 的材料特性

1.2.1.1 GaN 的晶体结构与基本物化性质

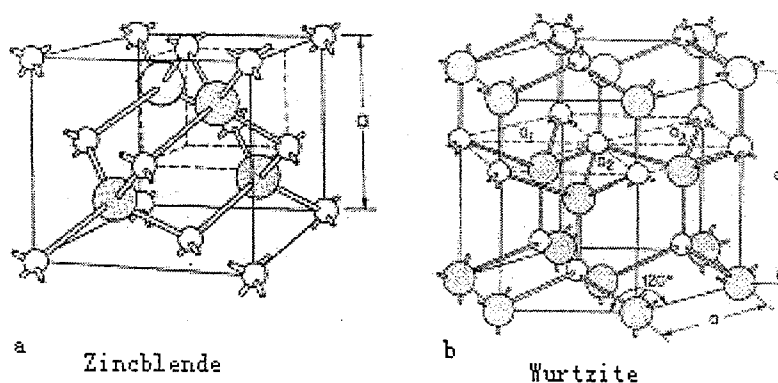


图 1-8 GaN 的晶体结构示意图

GaN 具有六方的纤锌矿(Wurtzite)和立方的闪锌矿(Zincblende)结构两种结构^{[15][16]}, 闪锌矿结构是 GaN 的亚稳相, 不易制备, 其对应的空间群为 $F\bar{4}3m$ 。如图 1-8(a)所示, 闪锌矿 GaN 结构每个晶胞含 4 个 Ga 原子和 4 个 N 原子, 原子在晶胞中的位置和金刚石结构类似, 只是分别由 Ga 和 N 原子组成的面心立方格子沿体对角线错开 $1/4$ 相互套构而成。图 1-8(b) 所示的纤锌矿结构是 GaN 的稳定相, 其对应的空间群为 $C_{6v}^4-P6_3mc$ (no.186), 点群为 $C_{6v}-6mm$, 通常在没有特别指出的情况下, 均指的是纤锌矿 GaN。纤锌矿结构的 GaN 具有六角晶胞, 每个晶胞含 6 个 Ga 原子和 6 个 N 原子。纤锌矿结构 GaN 是由 Ga 和 N 原子组成的两套六方格子套构而成。

实际上纤锌矿和闪锌矿 GaN 的结构是相近的, 不同的只是各自的紧密堆积方式不同, 闪锌矿结构的 GaN (111) 面沿 $\langle 111 \rangle$ 方向以 ABCABC 顺序排列, 而纤锌矿结构的 GaN (0001) 面沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向以 ABAB 顺序排列。但就是纤锌矿的这种 ABAB 的排列方式, 使 GaN (如图 1-9 所示) 在 (0001) 内 Ga、N 原

子分别排列在相间的平面内，形成了所谓的 Ga 面和 N 面，从而引起了 GaN 的极性。

由于通常得到的 GaN 薄膜是沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向，因此都带有极性，用极性 GaN 薄膜制备的 GaN 基异质结，异质结两侧元素电负性的不同而产生的自发极化效应和因晶格失配应力而产生的压电极化效应，使异质结界面处产生一定浓度的电荷，这些电荷在外延层中产生强度较高的内建电场，使能带弯曲倾斜，能级位置发生变化，使发光波长产生红移；同时，由界面电荷产生的电场还会使正负载流子在空间上分离，电子与空穴波函数交迭变小，使材料的发光效率大大降低；而失配应力限制了量子阱的厚度，导致材料的发光强度降低。此外，由于界面电荷的存在使得带有相反电荷的载流子被吸引到界面处形成二维电子气或空穴气，由于界面散射和载流子散射，使二维电子气或空穴气迁移率很低。由此可见，极化效应对 GaN 基器件的光学、电学性能都有影响。要避免内建电场影响的方法是设法生长 M 面 GaN($1\bar{1}00$)膜或 A 面 GaN($11\bar{2}0$)膜。无极性的 GaN 薄膜制备，已经成为 GaN 薄膜制备的一个新课题。

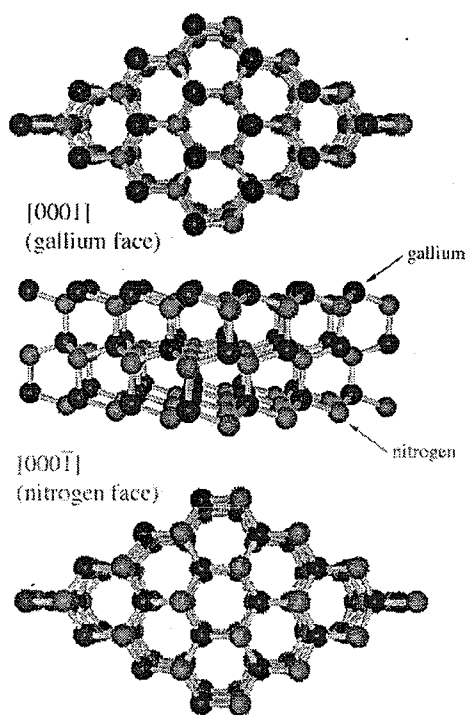


图 1-9 纤锌矿 GaN 极性结构示意图

要制备出无极性的 GaN 关键是要选择合适的衬底，研究表明利用蓝宝石 r 面代替常用的 c 面，再适当的改进工艺参数，就可以生长出无极性的 GaN 薄膜

[17]。但用非 c 面生长的 GaN 薄膜表面粗糙, 缺陷多。最近中村修二(Shuji Nakamura) 领导的研究小组成功的解决了这个问题, 生长出了无极性和半极性的光滑缺陷少的 GaN 薄膜, 使 GaN 的发光效率提高了 2 倍, 达到了 200lm/W。除了用蓝宝石, 人们还尝试利用其他新型衬底来制备无极性的 GaN 薄膜, 如在 γ -LiAlO₂ (100) 衬底上生长出高质量的无内建电场的单相 M 面 GaN($\bar{1}\bar{1}00$)膜^{[18]~[21]}。

GaN 具有优良的物化性质, 在高温下和极端的化学条件下均很稳定。GaN 能够进行高温加工, 且室温下不溶于水、酸、碱, 只以极慢的速度溶于热的碱溶液。但质量较差的 GaN 能以较快的速度在 NaOH、H₂SO₄、H₃PO₄ 中腐蚀。GaN 材料的热稳定性良好。GaN 的熔点现在还没有准确的测定, 这是因为熔化 GaN 所需的温度和氮分压都非常高。Porowski 的研究表明 GaN 的熔解温度约为 2500°C^[22]。图 1-10 给出了 GaN 处于平衡态时 N₂ 分压与温度之间的关系。

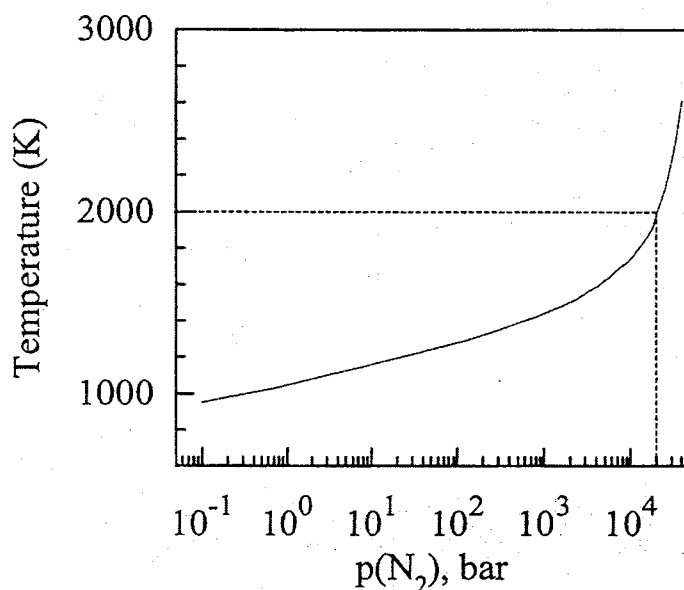


图 1-10 GaN 处于平衡态时 N₂ 分压与温度之间的关系图
纤锌矿 GaN 的基本性能参数归纳可见
表 1-1。

表 1-1 六方相结构 GaN 的物理特性

Lattice constants (300 K)	a=b=0.318843nm c=0.518524nm	Thermal conductivity	$\kappa=1.3\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (T=300K ^[23])
Energy bandgap	Eg(300K)=3.39eV ^[24] Eg(1.6K)=3.50eV ^[25] Eg(0K)=3.47eV ^[26]	Density	6.15 g cm ⁻³ [26]

Temperature coefficient of bandgap ($T > 180\text{K}$)	$dE_g/(dT) = 3.47 - 7.7 \cdot 10^{-4} \times T^2 / (T + 600)^{[26]}$	Effective mass of electron	$m_e^* = 0.20m_0^{[26]}$
Pressure coefficient of bandgap ($T = 300\text{K}$)	$E_g = E_g(0) + 4.2 \times 10^{-3}P - 1.8 \times 10^{-5}P^2^{[27]}$	Melting point (K)	> 2573 (at 60 kbar ^[22])
Coefficient of thermal expansion ($T = 300\text{K}$)	$\Delta a/a = 5.59 \times 10^{-6}/\text{K}$ $\Delta c/c = 3.17 \times 10^{-6}/\text{K}^{[28]}$	Heat capacity	$35.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($T = 300 \text{ K}$)
electron mobility	$\leq 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Modulus of elasticity	$210 \pm 23 \text{ GPa}$
hole mobility	$\leq 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Yield strength	100 MPa ($T = 1000 \text{ K}$)
Debye temperature	600K	Effective mass of hole	$m_h^* = 1.5m_0^{[29][30]}$
Piezoelectric constant	$e_{15} - 0.30 \text{ C m}^{-2}$ $e_{31} - 0.33 \text{ C m}^{-2}$ $e_{33} 0.65 \text{ C m}^{-2}^{[31]}$	Electron affinity	4.1eV
Dielectric constant	$8.9(\text{static})$ $5.35(\text{high frequency})^{[26]}$		

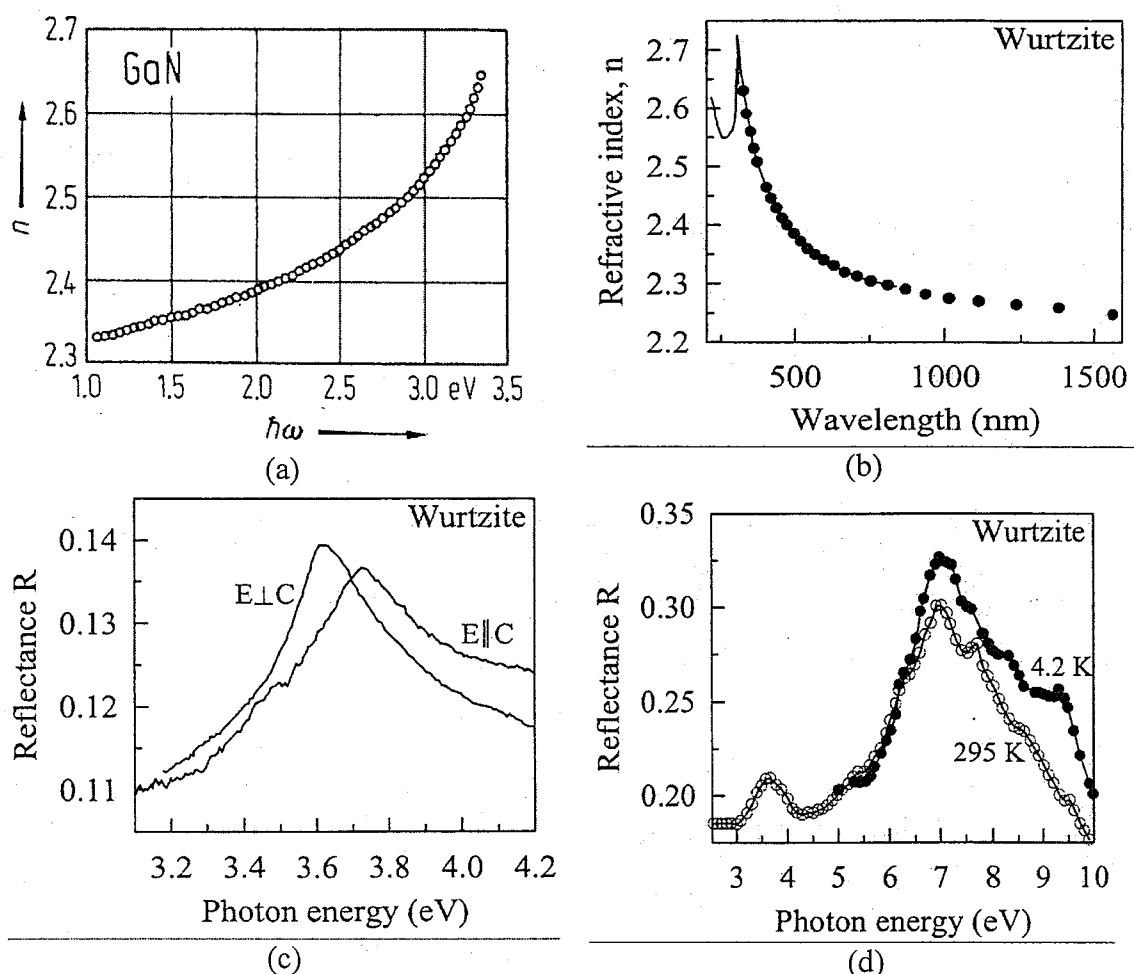
闪锌矿 GaN 因为是亚稳态, 因此研究不够充分, 其基本的性质参数还没有最终定论, 闪锌矿 GaN 物理性质的简单归纳可见表 1-2。

表 1-2 四方相结构 GaN 的物理特性

Lattice constants (300 K)	$a = 0.452\text{nm}$	Thermal conductivity	$\kappa = 1.3 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($T = 300\text{K}$) ^[23]
Energy bandgap	$E_g(300\text{K}) = 3.2\text{eV}$ $E_g(0\text{K}) = 3.28\text{eV}^{[26]}$	Density	$6.15 \text{ g cm}^{-3}^{[26]}$
hole mobility	$\leq 350 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Effective mass of electron	$m_e^* = 0.13m_0^{[26]}$
Pressure coefficient of bandgap ($T = 300\text{K}$)	$E_g = E_g(0) + 4.2 \times 10^{-3}P - 1.8 \times 10^{-5}P^2$	Melting point (K)	> 2573 (at 60 kbar) ^[22]
Piezoelectric constant	$E_{14} 0.4 \text{ C m}^{-2}^{[32]}$	Electron affinity	4.1eV
Debye temperature	600K	Effective mass of hole	$m_h^* = 1.4m_0$
electron mobility	$\leq 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$		

1.2.1.2 GaN 的光学性质

因为当前对 GaN 材料主要作为半导体照明材料研究, 因此相对于其他性能, GaN 的光学性能最为材料学者所关注, 许多研究工作都侧重在 GaN 的光学性能上。

图 1-11 GaN 折射率 n 的几种典型的测试结果

1. 折射率

GaN 的折射率 ($n=n+ik$) 首先在可见光和红外光区域 (70~2000nm) 进行测定^{[33]~[36]}。测得的结果表明 GaN 的折射率 n 在 0.1~2.7 之间。图 1-11(a)~(d) 为一些典型的结果。

Ejder 等人还测定了 GaN 折射率在长波波段与温度之间的关系, 表明在长波区, 折射率随温度上升, 见图 1-12^[33]。

2. GaN 的能带结构

GaN 能带结构直接决定着 GaN 的吸收和发光特性, GaN 属于宽禁带半导体, 在室温下的直接带宽为 3.39 eV^[37]。Monemar 通过实验得到带宽与温度之间存在一定的关系如图 1-13 所示^[25]:

并拟合得到下面的公式:

$$E_g(T) - E_g(0) = -5.08 \times 10^{-4} T^2 / (996 - T),$$

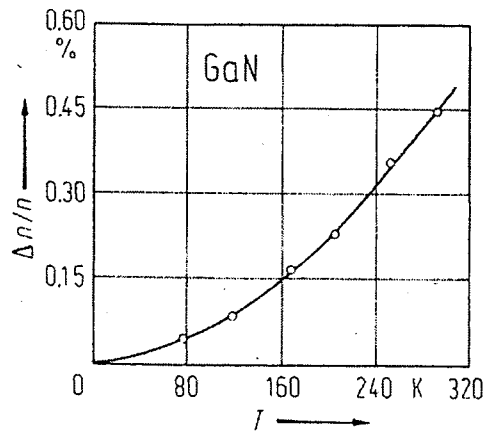


图 1-12 GaN 在长波区折射率 n 用 0K 时折射率归一化后与温度之间的关系

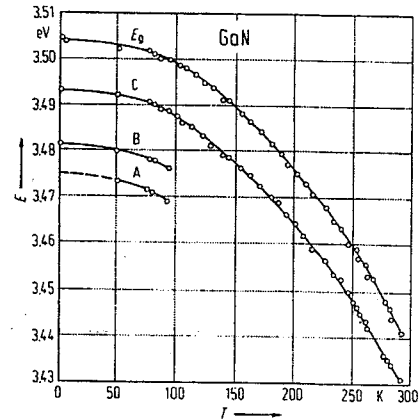


图 1-13 GaN 带宽与温度之间的关系

纤锌矿与闪锌矿 GaN 不仅结构不同, 能带结构也不同, Suzuki 等人通过计算得到了如图 1-14 所示的两种 GaN 的能带结构图^[37]。

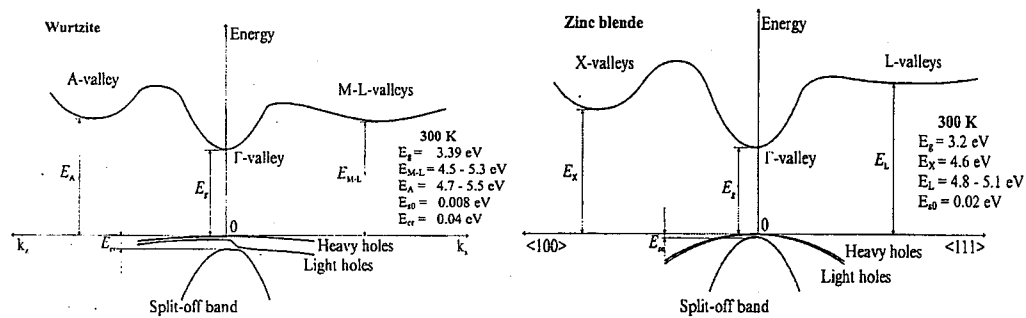


图 1-14 GaN 的能带结构图

3. GaN 的发光

GaN 的发光可以大致分为: 激子带边发射区, 施主-受主对发射区, 深能级发射区。在 GaN 的低温光致发光谱上通常可以观察到自由激子峰、束缚激子峰和声子伴线结构, 在低能带还可以观察到施主受主的发射峰及声子伴线和与缺陷相关的非本征发射峰。而在室温条件下, 由于热宽化的作用, 无法观察到发射光谱的精细结构, 表现出来的通常只有近带边发生峰 (NBE) 和位于 2.2 eV 附近的深能级 (DL) 黄光发射。该黄光发射归因于浅施主到深受主的跃迁或深施主到浅受主的跃迁^{[38]~[43]}。由于在质量较差的晶体中缺陷较多, 容易在禁带内形成缺陷能级, 导致室温 PL 谱的近带边发射加强而深能级黄光发射增强, 因此近带边发射峰与黄光发射峰强度的比值成为判定 GaN 晶体质量的一个直观标准。

1.2.2 GaN 材料的制备

1.2.2.1 GaN 体单晶生长

由于 GaN 材料具有诸多优点, 因此 GaN 的制备一直受到人们的关注, 但是由于 GaN 的熔点高, 到达熔点时的平衡蒸气压很大, GaN 单晶的制备十分困难, 通常的单晶生长方法如 Czochralski、Bridgmen 等均不适用于 GaN 单晶体的生长。波兰高压研究所的 Grzegory 等人曾利用高压 N₂ 熔体的方法 (The high pressure nitrogen solution growth process) 在高温 (1200–1600℃)、高压 (12–20 kbar) 的条件下生长出了毫米级的 GaN 透明体单晶^{[44]–[46]}。由于高压熔剂法的生长条件比较苛刻, 在温度和压力较低的条件 下生长 GaN 就成为一个重要的研究方向, 合适的助熔剂无疑可大大降低生长温度。目前主要选择 Na、Li 等碱金属作为助熔剂, 日本东北大学的 Yamane 等人在 Na 助溶剂生长 GaN 晶体方面开展了一系列研究工作^{[47]–[49]}, 他们在 850℃ 和 2MPa 的 N₂ 压力下, 采用热解 BN 坩埚, 在 Na–Ga 混合熔融液边缘生长了透明无色的 GaN 晶体, 如图 1-15 所示。

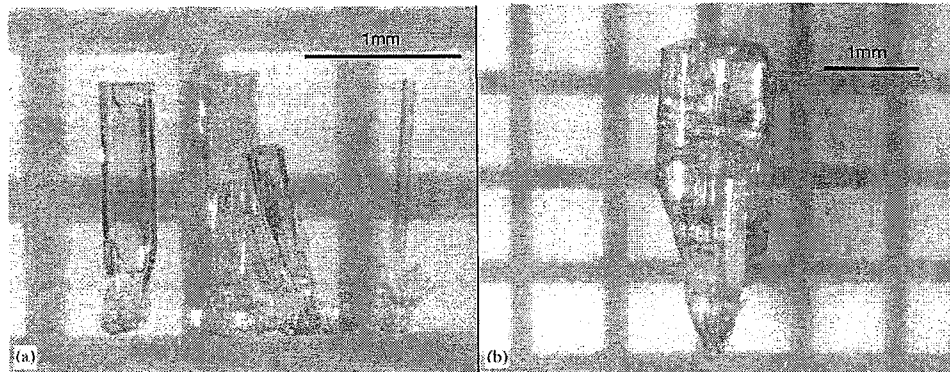


图 1-15 Na 助熔剂法生长得到的透明无色 GaN 晶体

Na 金属作为一种有效的助熔剂, 能够将 GaN 单晶的生长温度降低到 600–800℃, N₂ 分压低于 10 MPa, 我国物理所的陈小龙也用 Na 作为助熔剂, 生长得到了 GaN 的单晶体, 尺寸在 2 mm 左右^[50]。宋有庭等以 Li 为助溶剂生长了尺寸在 1~4mm 的 GaN 晶体^[51]。

Yamane 等人还报道了利用金属 K 做助熔剂, 在 750℃、7 MPa 的条件下生长得到了闪锌矿结构的 GaN 单晶^[52], 但他们并没有给出得到闪锌矿结构 GaN 的原因。除了以单一碱金属做助熔剂, 还可以用混合助熔剂体系来生长 GaN 单晶, Kawamura 等人用 Ca–Na 做助熔剂, 在 800℃ 和 3 MPa 的条件下得到了 GaN 的单晶, 但单晶的尺寸极小, 仅有 100 μm 左右^[53]。利用 Li–Na 做助熔剂,

Morishita 等人也得到了 GaN 单晶体, 尺寸比 Ca-Na 的大, 达到 800 μm , 并且颜色随 Li 在助熔剂体系中的比例的增加而从黑色变为无色透明^[54]。

上述的 GaN 单晶生长均存在缺点^[55], 这些方法必须严格控制氧污染, 这是生长 GaN 单晶的关键, 生长所要求的条件过于苛刻, 尤其是高压 N_2 熔体制备方法, 阻碍其进一步发展。而助熔剂法不易于推广到工业化生产, 比如, 金属 Na 活性极高, 难于控制, 并且要求的 Na 金属要纯度高, 否则得到的单晶尺寸很小。上述这些方法得到的单晶尺寸均较小, 目前最大的也只有 12 mm, 限制了它的应用。

总体来说, 迄今还没有找到像生长 Si、GaAs 单晶那样来生长大尺寸 GaN 单晶的切实可行的方法^[56]。目前, 生长大尺寸 GaN 体单晶材料的研究工作仍在探索之中。

1.2.2.2 GaN 薄膜的外延生长

因为生长 GaN 单晶的条件苛刻, 生长的单晶尺寸小, 难于工业化生产。因此, 目前的 GaN 薄膜的外延生长成为获得 GaN 材料的主要手段。GaN 薄膜的外延生长方法很多^[57], 有氢化物气相外延 (hydride vapor phase epitaxy, HVPE)、分子束外延 (reactive molecular beam epitaxy, RMBE) 和金属有机化学气相沉积 (metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD) 等。

金属有机物化学气相沉积 (MOCVD): 该技术是 1968 年美国洛克威尔公司的 Manasevit 等人提出来的制备化合物单晶薄膜的一项技术, 但是由于该技术工艺复杂, 发展比较缓慢, 直到 80 年代中期才成为比较成熟的晶体外延生长技术。MOCVD 利用蒸气压高的烷基化合物, 用载气携带将 Al、Ga、In 等元素输运到衬底上方, 以热分解反应在衬底上进行气相外延。这些金属有机物在氢气气氛中热解析出金属, 同时甲基和乙基变成甲烷和乙烷, 而金属析出物与 NH_3 反应得到 GaN 等氮化物薄膜。MOCVD 工艺是物质从气相向固相转移为主的沉积过程, 此间含外延薄膜成份的气体被气相输运到加热的衬底外延表面上, 通过气体分子热分解、扩散以及在衬底或外延表面上发生化学反应, 构成一定晶体结构的 GaN 薄膜。在工艺发展的初期, 由于使用了难于裂解并易于发生杂散反应的 NH_3 作为 N

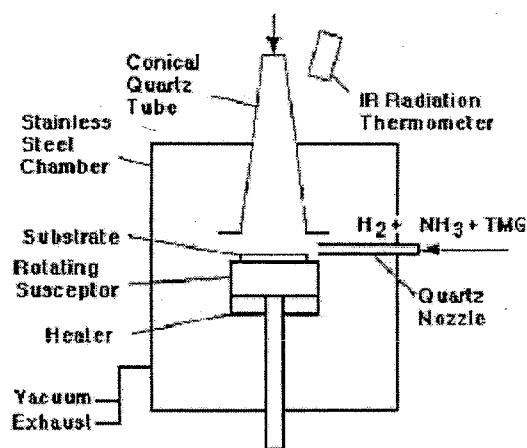


图 1-16 双束流 MOCVD 生长示意图

源, 难于制备质量均匀的薄膜。要生长高质量薄膜需要严格控制生长条件, 并改进生长设备。Shuji Nakamura^[58]等人在 1990 年开发了双束流 (two flow MOCVD, TF-MOCVD) 生长技术如图 1-16 所示, 并采用该技术于 1991 年生长得到了高质量的 p 型 GaN 薄膜。使用该 TF-MOCVD 技术能够成功控制 GaN 薄膜质量, 得到大面积均匀的薄膜。

MOCVD 的原材料价格昂贵, 而且大多具有毒性和可燃性, 影响外延膜生长的参数较多。但 MOCVD 技术同时也具有突出的特点: 可以实现大面积的均匀成膜, 可以满足产业化的基本要求; 由于具有灵活的气源控制技术, 外延薄膜的沉积速率、成分、厚度均可实现精确控制, 这就使得 MOCVD 技术特别适合于 LED 和 LD 的大规模工业生产。MOCVD 也成为目前工业化大规模生长 GaN 的基本方法。目前国际上 MOCVD 的设备供应商主要有美国的 VEECO 公司和德国 AIXTRON 公司, 日本的日亚化学工业和丰田合成也都开发出先进的 MOCVD 设备。国内的长沙电子 45 所近几年也研发出适合生产的 MOCVD 设备。

氢化物气相外延 (HVPE): 该技术是以 GaCl₃ 为 Ga 源, NH₃ 为 N 源, 在 1000℃ 左右在白宝石衬底上可以快速生长质量较好的 GaN 材料, 生长速度可以达到每小时几百微米。HVPE 的缺点是很难精确控制膜厚, 反应气体对设备具有腐蚀性, 影响 GaN 材料纯度的提高。HVPE 主要用于改进 MOCVD 生长的 LED 结构, 以提高出光效率, 或改进 MBE 生长的 LD 结构, 使其具有较低的串联电阻和较好解理。图 1-17 是典型的 HVPE 生长设备结构示意图。

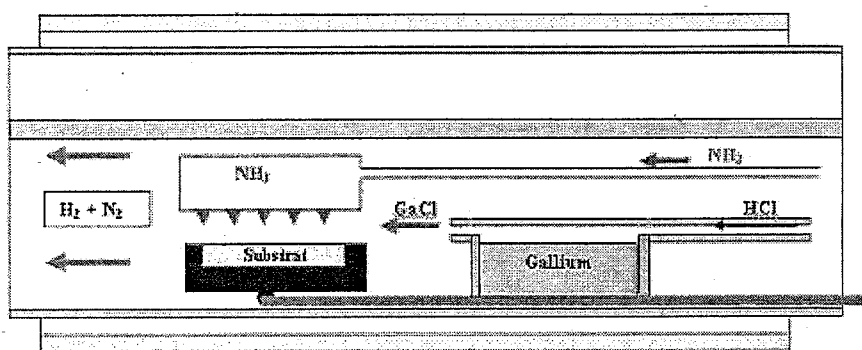


图 1-17 典型的 HVPE 生长设备结构示意图

分子束外延 (MBE): 该 GaN 生长方法有两类, 其一是直接以 Ga 的分子束作为族源, 以 NH₃ 为氮源, 在衬底表面反应产生氮化物。其二是以 Ga 的金属有机物作为族源, 以等离子体或离子源中产生的束流作为氮源, 在衬底表面反应产生氮化物。MBE 技术是真空外延技术, 较之 MOCVD 法, 该工艺衬底温度低多了, 一般在 600℃~800℃ 之间 (不能低于 600℃)。该方法在低温下实现 GaN 的生长, 故可以减少氮的挥发, 从而降低本征 n 型载流子浓度。该方法特点突出: 生长温度一般在 700℃ 左右, 因而避免了扩散问题; 生长后无需进行热处理。

理；配有分析设备，可对生长过程进行原位监控，有利于对生长机制进行深入研究。但 MBE 目前设备产量偏低，在低温时 NH_3 与金属 Ga 的反应速率很慢，生成物分子的可动性差。因此 MBE 不适合大规模的工业化生长，更适合于科学研究。图 1-18 是 MBE 生长设备结构示意图。

除了以上三种常用的 GaN 生长方法，热壁法（HWE）、磁控溅射（MS）、溶胶凝胶（Sol-Gel）、脉冲激光沉积（PLD）等方法也可以用来制备 GaN 薄膜。

热壁法生长 GaN 薄膜

时，金属 Ga 作为镓源放置在热壁炉反应室中，用 NH_3 通过石英管作为氮源，蒸发出的 Ga 分子与 NH_3 在衬底表面反应生成 GaN。由于镓与氮反应不很充分，因此该工艺生长的 GaN 薄膜质量不高。

磁控溅射法生长 GaN 薄膜过程中，溅射过程中粒子携带较大能量沉积在衬底上，所以衬底温度低。但残余应力较大，生长速率慢，薄膜的组成与靶材偏离较大，很难精确控制膜的组成得到符合化学计量比的薄膜。因此用该工艺生长 GaN 薄膜有很大的工艺局限性。

溶胶-凝胶法是一种化学溶液沉积方法。该方法一般用来制备单分子源前驱物。用该法生长 GaN 时，容易控制组分、制膜温度低、设备简单，但制备时间长，薄膜多为非晶态或多晶态，膜层致密性差，需后续退火。

脉冲激光沉积法从本质上说是一种激光等离子体作用过程，主要是激光加热的非平衡蒸发过程产生强的等离子体，等离子体空间输运及等离子体在衬底表面沉积成膜。PLD 方法可以在低温条件下生长 GaN 薄膜，以避免对衬底材料的热损伤，产生热应力，降低器件的性能。因为 PLD 方法低温成膜的优势，现在该方法也越来越受到人们的重视。

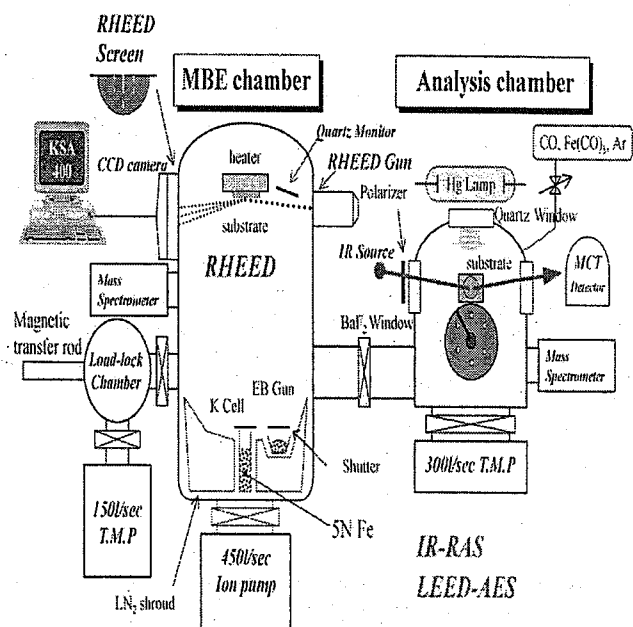


图 1-18 MBE 生长设备结构示意图

1.2.3 GaN 外延生长用衬底材料

1.2.3.1 选择衬底时应考虑的几个因素

选择衬底时应从材料的物化性能、加工性能、制备成本等方面综合考虑,一般说来,主要应考虑以下几个因素^{[59][60]}:

(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) 材料制备的难易程度及成本。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。

1.2.3.2 GaN 外延衬底材料的简单比较

下面对常用 GaN 外延衬底材料作一比较^[61]:

(1) GaN

因为异质外延氮化物薄膜通常带来大量的缺陷,缺陷损害了器件的性能。如果能在 GaN 上进行同质外延生长,可以大大减少缺陷,那么器件的性能就有巨大的飞跃。

但是从目前的工艺水平发展来看,长出大尺寸的 GaN 单晶体还有很长的距离。自支撑同质外延 GaN 衬底是同质外延 GaN 的一个方向。但目前 GaN 自支撑衬底的制备工艺还不完善,价格昂贵,不能达到工业化生产需求。

(2) 蓝宝石(α - Al_2O_3)

α - Al_2O_3 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, 因此在工业大规模 GaN 外延生长中, 仍然是首选的衬底材料。

(3) 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。

(4) 镁铝尖晶石(MgAl_2O_4)

MgAl_2O_4 晶体, 即铝酸镁晶体。 MgAl_2O_4 晶体是高熔点(2130°C)、高硬度(莫氏 8 级)的晶体材料, 属面心立方晶系, 空间群为 $\text{Fd}3\text{m}$, 晶格常数为 0.8085nm 。 MgAl_2O_4 晶体是优良的传声介质材料, 在微波段的声衰减低, 用 MgAl_2O_4 晶体制作的微波延迟线插入损耗小。近年来, MgAl_2O_4 晶体用于 GaN 的外延衬底材料研究较多。由于 MgAl_2O_4 晶体具有良好的晶格匹配和热膨胀匹配, (111)面 MgAl_2O_4 晶体与 GaN 晶格的失配率为 9%, 具有优良的热稳定性和化学稳定性, 以及良好的机械力学性能等优点, MgAl_2O_4 晶体目前是 GaN 较为合适的衬底材料之一, 已在 MgAl_2O_4 基片上成功地外延出高质量的 GaN 膜, 并且已研制成功蓝光 LED 和 LD。此外, MgAl_2O_4 衬底最吸引人之处在于可以通过解理的方法获得激光腔面。所以 MgAl_2O_4 晶体是很有发展潜力的 GaN 外延衬底材料。

(5) β - LiGaO_2

β - LiGaO_2 晶体属于正交晶系, 晶体的熔点为 1560°C , 与 GaN 的晶格失配率很小, 仅为 0.2%。同时, β - LiGaO_2 作为 GaN 外延衬底材料还有独到的优点: 外延生长 GaN 后, β - LiGaO_2 衬底可以被腐蚀掉, 只剩下 GaN 外延膜, 这极大地方便了器件的制作。但由于 β - LiGaO_2 晶体中的锂离子很活泼, 在普通的外延生长条件下(如 MOCVD 法的化学气氛和生长温度)不能稳定存在, 故其单晶作为 GaN 外延衬底材料还有待进一步研究。

(6) γ - LiAlO_2

γ - LiAlO_2 晶体属于四方晶系, γ - LiAlO_2 (100) 面与 GaN ($1\bar{1}00$) 面的晶格失配率相当小, 为 1.4%。 γ - LiAlO_2 晶体熔点为 $1700\pm 20^\circ\text{C}$, 比 β - LiGaO_2 晶体的熔点高, 在高温还原性气氛中的化学稳定性要好些, γ - LiAlO_2 在 1030°C 以下的

MOCVD 生长气氛中具有足够的化学稳定性。这些优点使得 γ -LiAlO₂ 成为一种很有前途的 GaN 外延衬底材料。

(7) MgO

MgO 晶体属立方晶系, 是 NaCl 型结构, 熔点高达 2800℃。因为 MgO 晶体在 MOCVD 气氛中不够稳定, 所以对其使用少。

(8) GaAs

GaAs 一般是作为立方 GaN 的衬底, GaAs 材料的价格比较便宜, 易于解理, 可以制作电极, 但是与 GaN 的晶格失配率较高(20%), 热稳定性与 GaN 也相差很大, 高温下易于分解, 并且 GaAs 在可见不透明, 这些缺点限制了它的应用。

(9) Si

单晶 Si 是应用很广的半导体材料。Si 单晶具有成熟的生长工艺。如果在 Si 的衬底上能生长出器件质量的 GaN 外延膜, 则将大大简化 GaN 基器件的制作工艺, 减小器件的大小。但是 Si 与 GaN 的晶格失配率过大, 热膨胀也不匹配, 这些缺点制约了 Si 作为 GaN 衬底的发展, 但近年来在 Si 衬底上利用缓冲层来得到高质量 GaN 薄膜也成为研究的热点。

(10) ZrB₂

ZrB₂ 是近年来提出的用于氮化物外延新型衬底。ZrB₂ 与 GaN 晶格匹配, 而且具有匹配的热膨胀系数和高的电导率。但 ZrB₂ 的熔点较高, 不易生长, 主要用助熔剂法和浮区法生长。

(11) ZnO

ZnO 晶体属六方晶系, 与 GaN 的晶格失配率为 2.2%。但是由于 ZnO 熔点高, 易挥发, 体单晶体难以生长, 目前虽然用水热法可以得到大尺寸的单晶, 但是价格昂贵, 且在薄膜的沉积温度下往往已经发生升华, 因此其应用受到了很大的限制。

(12) 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, 仅为 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。

表 1-3 给出了常用 GaN 衬底的相关参数, GaN 薄膜的衬底材料很多, 但适用或具有适用潜力的并不多, 而 β -Ga₂O₃ 作为一种新型的透明导电衬底, 已经受到了广泛得关注, 下面就对 β -Ga₂O₃ 衬底材料的结构、性能、制备方法及应用作一较详细的评述。

表 1-3 GaN 衬底相关参数

Substrate	Structure	Space group	Lattice constant (Å)	Lattice mismatch	Thermal expansion ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
w-GaN	Wurtzite	P6 ₃ mc	a=3.189 c=5.185	0%	5.59 3.17
α -Al ₂ O ₃	Rhombohedral	R $\bar{3}$ c	a=4.758 c=12.991	14%	7.5 8.5
w-AlN	Wurtzite	P6 ₃ mc	a=3.112 c=4.982	2.4%	4.2 5.3
ZnO	Wurtzite	P6 ₃ mc	a=3.252 c=5.213	-2.2%	2.9 4.75
Si	Diamond	Fd $\bar{3}$ m	a=5.4301	-16.2%	3.59
GaAs	Zincblende	F $\bar{4}$ 3m	a=5.6533	20%	6
γ -LiAlO ₂	tetragonal	P4 ₁ 2 ₁ 2	a=5.169 c=6.268	1.4%	7.1 15
β -LiGaO ₂	Orthorhombic	Pna2 ₁	a=5.4063 b=6.3786 c=5.0129	0.2%	6 9 7
6H-SiC	6H (W)	P6 ₃ mc	a=3.0806 c=15.1173	3.5%	4.46 4.16
3C-SiC	4H (W)	F $\bar{4}$ 3m	a=4.3596	3%	3.9
w-InN	Wurtzite	P6 ₃ mc	a=3.55 c=5.70	10.95%	4 3
MgAl ₂ O ₄	spinel	Fd $\bar{3}$ m	a=8.083	9%	7.45
MgO	Rock salt	Fm $\bar{3}$ m	a=4.216	13%	10.5
ScMgAlO ₄	Tetragonal	R $\bar{3}$ m	a=3.236 c=25.15	1.8%	6.2 12.2
ZrB ₂	hexagonal	P6/mmm	a=3.1687 c=3.53	0.6%	6.66 6.93
LaAlO ₃	Rhombohedral	R $\bar{3}$ c	a= 0.5364 c= 1.311	3%	10
β -Ga ₂ O ₃	Monoclinic	C2/m	a=12.214 b=3.0371 c=5.798	~5%	1.4 4.2 4.2

1.3 β -Ga₂O₃ 单晶体的研究进展

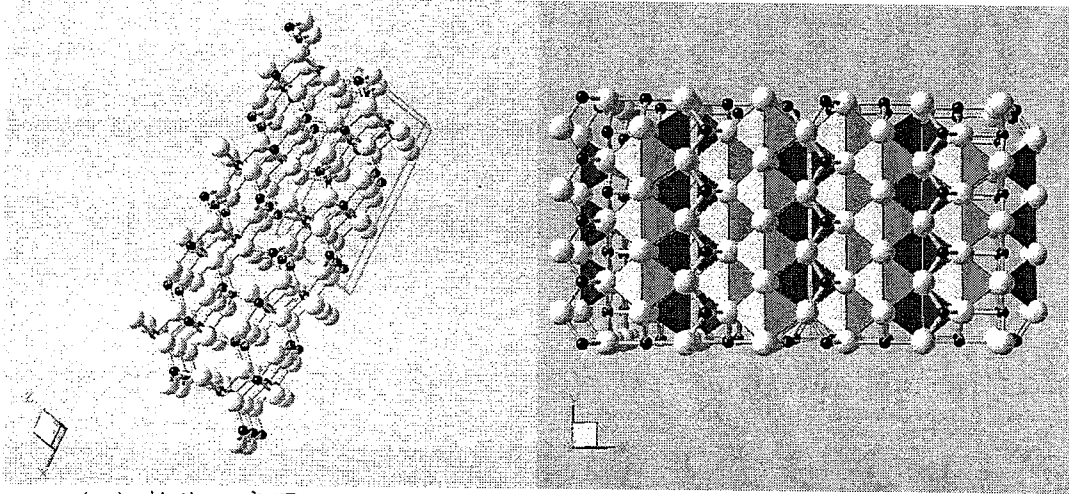
从上述的分析可知，外延生长器件级 GaN 薄膜的关键在于要有理想的衬底材料，这掀起了人们对新型 GaN 薄膜衬底材料的研究热潮。 β -Ga₂O₃ 作为一种新型的 GaN 衬底材料渐渐引起了材料学者的兴趣。

早在上个世纪六、七十年代，就已经利用火焰法成功的生长出了 β -Ga₂O₃ 单晶，但是没有引起人们的注意，只有为数不多的文献对 β -Ga₂O₃ 晶体作了报道

[62]~[65]。近年来作为新型的 GaN 衬底材料又重新进入了材料学者的视线，由于它与 GaN 薄膜的晶格失配较小，并且经过表面氮化重构处理后，可以实现与 GaN 薄膜的零失配^{[66][67]}，因此是一种很有潜力的衬底材料。下面我们将对 β -Ga₂O₃ 单晶的结构、特性作进一步的介绍。

1.3.1 β -Ga₂O₃ 结构

β -Ga₂O₃ 属于单斜晶系结构 (C2/m)，其晶胞参数为 $a=12.23 \text{ \AA}$, $b=3.04 \text{ \AA}$, $c=5.80 \text{ \AA}$, $\beta=103.7^\circ$ 。 β -Ga₂O₃ 晶体的结构图可见图 1-19，从图 1-19 中可以看到由[GaO₆]八面体构成的双链沿 b 轴方向排列，链之间又以[GaO₄]相连接，形成所谓的“金红石带”，这种结构有利于自由电子的移动，符合透明导电材料对晶体结构的要求：晶体结构中要具有由共边八面体形成的所谓金红石带，用以提高导带的曲率，便于自由载流子迁移。



(a) 整体示意图

(b) (001) 面俯视图

图 1-19 β -Ga₂O₃ 晶体结构的示意图

仔细观察图 1-19 可以发现，虽然 β -Ga₂O₃ 只是由镓、氧两种离子组成，但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_I^{3+} 被氧离子构成的扭曲的四面体包围：一个 O_I^{2-} 在 $1.80 \text{ \AA}$ 处，两个 O_{II}^{2-} 在 $1.85 \text{ \AA}$ 处，还有一个 O_{III}^{2-} 在 $1.85 \text{ \AA}$ 处。 Ga_{II}^{3+} 被氧离子构成的高度扭曲的八面体包围：两个 O_I^{2-} 在 $1.95 \text{ \AA}$ 处，一个 O_{II}^{2-} 在 $1.95 \text{ \AA}$ 处，一个 O_{III}^{2-} 在 $2.02 \text{ \AA}$ 处，还有两个 O_{III}^{2-} 在 $2.08 \text{ \AA}$ 处。四面体在 b 方向与另一个四面体共角，与八面体在其它方向共角，八面体与邻近的八面体在 b 向和 $[102]$ 方向共边：共享边为 O_I-O_{III} 和 $O_{III}-O_{III}$ ，边长为 $2.67 \text{ \AA}$ 。由于 b 轴较短，在一个八面体的角上有两个 O_I^{2-} 和两个 O_{III}^{2-} （沿 b 轴向），只有一个 O_{II}^{2-} ，剩下的一个角被第三个 O_{III}^{2-} 占据。在四面体的角上，沿 b 轴向的两个角被 O_{II}^{2-} 占据，其他的角被一个 O_I^{2-} 和一个 O_{III}^{2-} 占据，这两个氧离子与 Ga_I^{3+} 处于一个平面。因

此, 每个 O_{I}^{2-} 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^[68]。

1.3.2 β - Ga_2O_3 基本性能与应用

β - Ga_2O_3 单晶是一种宽禁带半导体材料, 具有一定的电导率。因为 Ga 与 Al 同属一个主族, 所以 β - Ga_2O_3 单晶与 Al_2O_3 晶体类似具有良好的化学稳定性, 不被强酸、强碱所腐蚀, 并且机械强度高, 高温下性能稳定。但是由于对 β - Ga_2O_3 单晶研究还处于初始阶段, 该晶体的具体物理化学性质还没有详细的实验数据, 表 1-4 是对 β - Ga_2O_3 单晶性能的简单总结。

表 1-4 β 相 Ga_2O_3 单晶体的物理特性

晶格常数 (nm)	$a=1.2214, b=0.30371, c=0.57981, \beta=103.83^\circ$
禁带宽度 (eV)	$E_g=4.5\sim 4.9^{[63][69][70][71]}$
有效电子质量 (m_0)	$m_e^*(b)=0.5, m_e^*(c)=0.1^{[72]}$
热膨胀系数 (K^{-1})	$\alpha_a=1.4\times 10^{-6} (T=300\text{K}),$ $\alpha_b=\alpha_c=4.2\times 10^{-6} (T=300\text{K})^{[73]}$
电子迁移率 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$\gamma_a=2.6, \gamma_b=\gamma_c=46^{[72]}, 60\sim 150^{[74]}$
电导率/电阻率 ($\Omega\text{cm}/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\rho_a=2.2, \rho_b=38^{[72]}, R=60\times 10^{-3}\sim 146\times 10^{-3}^{[74]}$
载流子浓度 (cm^{-3})	$1.4\times 10^{17}\sim 13\times 10^{17}^{[74]}$
密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$5.94^{[68]}$
晶格能 Kcal/mole	$4400^{[62]}$
熔点 ($^\circ\text{C}$)	$1850^{[63]}, 1740^{[71]}$
Hall 系数 Cm^3C^{-1}	$-1.2^{[72]}, 5\sim 10^{[74]}$

β - Ga_2O_3 晶体作为新型的透明导电氧化物, 在透过率上具有特殊的性质, 它的禁带宽度为 4.8 eV, 即吸收截止边位于 260 nm, 在目前所知道的透明导电材料中, β - Ga_2O_3 晶体的截止边波长是最短的, 比 ZnO、SiC 等透明导电材料透过的紫外波长短很多。 β - Ga_2O_3 晶体典型的透过光谱如图 1-20 所示。从图中可以看到 β - Ga_2O_3 晶体在可见光波段透过率在 80% 以上。

T.Harwig^[65], Villora^{[74]~[77]}, Binet^{[69][70]} 等人分别用各种方法激发 β - Ga_2O_3 晶体, 研究其发光性质, 在 β - Ga_2O_3 晶体的发光谱上观察到三个典型的特

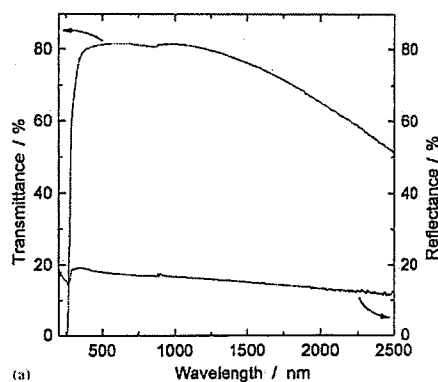


图 1-20 β - Ga_2O_3 晶体典型的透过光谱 (样品厚 0.5 mm) [75]

征发射峰, 分别位于紫外 (3.40 eV)、蓝光 (2.95 eV) 和绿光 (2.48 eV) 区域。对于紫外光多认为是来自于本征的近带边发射, 而蓝光则与晶体中的杂质能级有关。对于绿光的来源目前还没有一个统一的解释, 还需要进一步的深入研究。

β -Ga₂O₃ 单晶除了可以作为一种新型 GaN 基蓝-紫光 LED 衬底材料之外, 它还是仅有的两种能够长成单晶的透明导电材料之一 (另一种为 ZnO 单晶)。作为新一代的紫外透过材料, β -Ga₂O₃ 单晶有高的可见光和紫外的透过率, 尤其是其在紫外和蓝光区域的透过率高, 这是传统的透明导电材料所不具备的, 它可以应用在其他透明导电材料已经半透或不透的波段: β -Ga₂O₃ 晶体能够透过 Nd: YAG 的 1/4 倍频光 (266nm); 高掺杂的 β -Ga₂O₃ 晶体可以透过 KrF 激光这一特性使其可以应用在激光照排中; 目前的商用太阳能电池, 能量大于 4eV 的光子不能穿过在紫外有吸收的透明电极, 如果 β -Ga₂O₃ 晶体用作太阳能电池的透明电极, 则高能光子能够被用来做电能转换, 太阳能电池的效率将会有极大的提高^[78]; 并且 β -Ga₂O₃ 单晶体的电导率会随周围环境的变化而改变, 具有气体依赖性, 使其作为气体探测器的基础材料受到关注^[79]。 β -Ga₂O₃ 单晶体的导带电子具有双稳态磁共振特征, 可以作为磁性记忆材料^{[70][80]}。因此, β -Ga₂O₃ 单晶具有应用潜力, 可以成为新一代透明导电材料。

1.3.3 β -Ga₂O₃ 晶体导电特性

β -Ga₂O₃ 单晶体在本质上是绝缘体, 在还原气氛下生长时会具有一定的电导率, 从绝缘体转变为半导体。

1.3.1 一节中提到 β -Ga₂O₃ 材料结构上具有金红石带: Ga 原子与 O 原子形成的 Ga-O 八面体沿 *b* 轴形成双链结构, 八面体之间边边相连, 自由电子可以沿此双链自由移动, 这就是 β -Ga₂O₃ 材料能够导电的结构基础。许多透明导电材料均具有这种结构特征, 如尖晶石结构的 MgIn₂O₄, ZnMg₂O₄ 等透明导电材料在 <110> 方向上同样具有金红石带, 是由四面体位置上的阳离子联系在一起形成的。

虽然 β -Ga₂O₃ 材料在结构上具有导电基础, 但 β -Ga₂O₃ 材料的禁带宽度较大 (4.8 eV), 在目前所知道的透明导电材料中禁带宽度最大, 因此不易导电。只有在禁带中存在缺陷能级时, 才可能形成自由电子而导电。对于多数宽禁带半导体材料, 导电机理也同样是因为禁带中缺陷能级的存在, 如宽禁带半导体材料 ZnO。未掺杂 ZnO 具有本征的 n 型导电性, 对于它的产生机理目前仍没有定论, 中国科技大学的徐彭寿等人利用全势线性 Muffin-tin 轨道 (FP-LMTO) 方法研究了 ZnO 中几种点缺陷的电子结构^{[81][82]}。在对 Zn、O 空位和填隙缺陷能级的计算结果表明, Zn 空位和 O 填隙分别在离价带顶 0.3 eV 和 0.4 eV 处产生浅受主能级。O 空位在导带底以下 1.3 eV 处产生一个深施主能级。Zn 填隙在导带底以下 0.5 eV 处产生一个浅施主能级。从而在理论上证明 Zn 填隙是引起

ZnO 本征 n 型导电性的主要原因。 β -Ga₂O₃ 材料的本征导电性同样也来源于晶体内本征点缺陷所带来的自由电子。在 β -Ga₂O₃ 晶体中, 由于 Ga₂O 的挥发而存在 $V_O^\times$ 和 $V_{Ga}^\times$ 缺陷, $V_O^\times$ 和 $V_{Ga}^\times$ 可以发生电离形成 $V_O^{\bullet\bullet}$ 和 $V_{Ga}^{\bullet\bullet}$ 缺陷, 因此 β -Ga₂O₃ 晶体中可能存在 $V_O^\times$ 、 $V_{Ga}^\times$ 、 $V_O^{\bullet\bullet}$ 和 $V_{Ga}^{\bullet\bullet}$ 等缺陷, 虽然目前对于是那种缺陷对 β -Ga₂O₃ 晶体的本征导电性起作用尚无定论, 但多数研究表明氧的空位缺陷起关键作用^{[73][78]}。在 β -Ga₂O₃ 晶体中氧离子占据三个不同的各位, 分别表示为 $O_{(I)}$ 、 $O_{(II)}$ 、 $O_{(III)}$, 哪一个格位上的氧原子对导电有贡献, Hajnal 等人对此进行了研究^[83], 通过理论计算可知 $V_O^\times$ 在三个格位处的形成能分别为 6.3 eV、5.3 eV、4.0 eV, 而 $V_O^{\bullet\bullet}$ 的形成能分别为 5.2 eV、4.3 eV、6.1 eV。价带顶对应于 $2p(O)$ 态, 导带底对应于 $4s(Ga)$ 态, 可以得到 $V_O^\times$ 能级分别位于价带顶 4.2 eV、4.3 eV、2.8 eV 处, 由此推出 $V_{O(I)}^\times$ 因为形成能过高因此可以忽略, 而 $V_{O(III)}^\times$ 因为处于深能级不易电离, 对导电的贡献也很小, 载流子主要是由 $V_{O(II)}^{\bullet\bullet}$ 提供。

1.3.4 β -Ga₂O₃ 单晶生长

β -Ga₂O₃ 材料的熔点较高, 为 1740°C, 易挥发, 并且容易出现孪晶和开裂, 给单晶的生长带来了困难。早期, β -Ga₂O₃ 单晶是用 Verneuil 生长技术生长得到的, 目前主要的生长方法是浮区法生长, 也有人曾用助熔剂法, 提拉法 (Czochralski), 化学气相传输的方法生长 β -Ga₂O₃ 单晶, 下面我们将对各种 β -Ga₂O₃ 单晶的生长方法进行详细的介绍^[84]。

1.3.4.1 β -Ga₂O₃ 单晶的 Verneuil 法生长

Verneuil 法生长 β -Ga₂O₃ 单晶是在早期研究 β -Ga₂O₃ 单晶生长的实验中经常使用的一种方法, A.B.Chase^[63]和 T.Harwig^{[64]、[65]}等人曾分别用这种方法制得了 β -Ga₂O₃ 单晶体。

Verneuil 方法即是焰熔法，是用氢和氧燃烧的火焰产生高温，使材料粉末通过火焰撒下熔融，由于火焰在结晶炉内造成一定的温度分布，使已熔的粉料在一个耐高温的结晶杆上结晶（见图 1-21）。Verneuil 方法主要用来生长宝石，法国化学家维尔纳叶早在 1890 年就开始用此方法生长宝石，该方法本身虽然在不断的改进，但是其基本原理仍没有改变。

Verneuil 方法制备 β -Ga₂O₃ 单晶体具体工艺如下：

采用多管式的火焰熔化炉，晶体生长室的直径将近 1 英寸，长 9 英寸。 β -Ga₂O₃ 粉料放在料筒 2 中，小锤 1 敲打料筒 2 的顶部，震动 β -Ga₂O₃ 粉料经过筛网 3 均匀落下，氧气经入口 4 将 β -Ga₂O₃ 粉料往下送，氢气从入口 5 通入，氢、氧在喷口 6 处混合燃烧， β -Ga₂O₃ 粉料经火焰的高温而熔化，落在结晶杆 7 上。由于炉内有一定的温度分布，落下的 β -Ga₂O₃ 熔层就逐渐结晶生成 β -Ga₂O₃ 单晶。 β -Ga₂O₃ 晶体生长大多以多晶氧化铝棒为基座，Ga₂O₃ 烧结的锥形沉积在多晶棒上，虽然会生成很多小晶体，但是会有一个晶向择优取向生长方式，从而得到 β -Ga₂O₃ 单晶棒。可以通过提高空气流量和进料速度来增加棒的尺寸，用这种方法可以得到直径为 3/8 英寸，长 1 英寸的 β -Ga₂O₃ 单晶体，但晶体内有孪晶的存在。

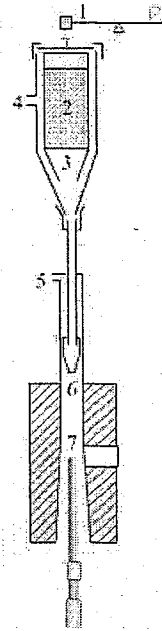


图 1-21 焰熔法生长晶体装置示意图

1.3.4.2 β -Ga₂O₃ 单晶的助熔剂（Flux）法生长

因为 β -Ga₂O₃ 单晶的熔点较高，所以助熔剂法也曾被用来生长 β -Ga₂O₃ 单晶。

助熔剂法生长晶体类似于溶液生长法，其生长温度较高，一般称作高温生长法。它是将晶体的原成分在高温下溶解于低熔点的助熔剂熔融液内，形成均匀的饱和溶液，然后通过缓慢降温或其他办法，形成过饱和溶液，使晶体析出。

助熔剂法有许多突出的优点：和其他生长晶体的方法相比，这种方法适用性强，几乎对所有材料都能够找到一些适当的助熔剂，从中长出单晶来。助熔剂法生长温度低，许多难熔的化合物和在熔点极易挥发或由于变价而分解出气体的材料，以及非同成分熔融化合物，常常不能直接从其熔液中生长出完整的晶体，而助熔剂则可显出特殊的能力。另外，助熔剂生长设备简单，坩埚及单晶炉发热体、测温和控温都容易解决，是一种方便的生长技术。该方法的缺点是晶体的生长速度较慢、生长周期长、晶体一般较小。并且许多助熔剂都具有不同程度的毒性，其挥发物还常常腐蚀、污染炉体。

助熔剂的选择需要根据下列要求:

- 对晶体材料应具有足够强的溶解能力, 在生长温度范围内, 溶解度有足够大的变化。
- 在尽可能宽的温度范围内, 所要的晶体是唯一的稳定相。
- 应具有尽可能小的粘滞性, 以便得到较快的溶质扩散速度和较高的晶体生长速度。
- 应具有尽可能低的熔点和尽可能高的沸点, 以便选择较宽的生长温度范围。
- 应具有小的挥发性、腐蚀性和毒性, 不伤害坩埚材料。
- 应易溶于对晶体无腐蚀作用的溶剂中, 以便将晶体自助熔剂中取出。

Wei-Yuan Ting 等人报道用 PbF 作助熔剂生长得到了长为 10 mm, 厚度为 0.3 mm 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶^[85]。M. Schieber 报道了利用 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3\text{-PbO/PbF}_2$ 系统生长稀土离子掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶^[86]。在 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_2$ 系统中, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶在 1050°C 开始生长, 最终可以得到约 30 mg 的晶体。在 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3\text{-PbO/PbF}_2$ 系统中, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的生长温度为 1390°C , 可以得到约 100 mg 的晶体。Chase 利用 $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbF}_2$ 作助熔剂通过局部冷却法制备得到了 $3\times 5\times 10\text{ mm}^3$ 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶^[87]。Garton 等人用无 Pb 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{V}_2\text{O}_5$ 助熔剂系统在 1300°C 制备了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶^[88]。V.J.Folen^[89]和 R.D Shannon^[90]也曾利用助熔剂的方法生长得到了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶。但是用助熔剂法生长得到的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶尺寸都比较小, 通常为片状或针状的小单晶, 而且多伴有孪晶。

1.3.4.3 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的化学气相沉积法生长

化学气相沉积通常是制备薄膜材料的方法, 利用这一技术可以在各种基片上制备元素及化合物薄膜。化学气相沉积法也曾被用来制备 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶^[91], 但只能得到较小的片状晶体。

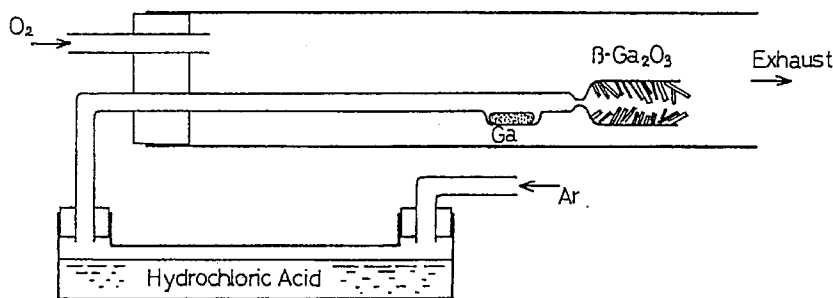


图 1-22 化学气相沉积法制备 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶装置示意图

化学气相沉积法生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶是利用 GaCl 和 O_2 之间的反应来生成 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。其生长的装置示意图如图 1-22 所示, 由 Ar 气携带 HCl 气体通过装有金

属镓容器，并与之反应生成 GaCl，在 Ar 气的推动下，GaCl 到达前端的反应室。在反应室内，GaCl 与由另一个石英管通入的 O₂ 反应，在反应室的石英壁上生成针状或片状的 β -Ga₂O₃ 单晶。由化学气相沉积法制备的 β -Ga₂O₃ 单晶尺寸较小，最大的片状晶体约 $3 \times 3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ 。

1.3.4.4 β -Ga₂O₃ 单晶的 Czochralski(提拉)法生长

提拉法 (Czochralski) 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，提拉法的设备如图 1-23 所示。

材料装在一个坩埚内，并被加热到材料熔点以上。坩埚上方有一根可以旋转和升降的提拉杆，杆的下端有一个夹头，其上装有一根籽晶。降低提拉杆，使籽晶插入熔体之中，只要熔体的温度适中，籽晶既不熔掉，也不长大，然后缓慢向上提拉和转动晶杆，同时缓慢降低加热功率，籽晶就逐渐长粗。调节加热功率，就可以得到所需直径的晶体。整个生长装置需安放在一个外罩里，以便使生长环境中有晶体生长所需的气体和压强。通过外罩的窗口可以观察到生长的状况。

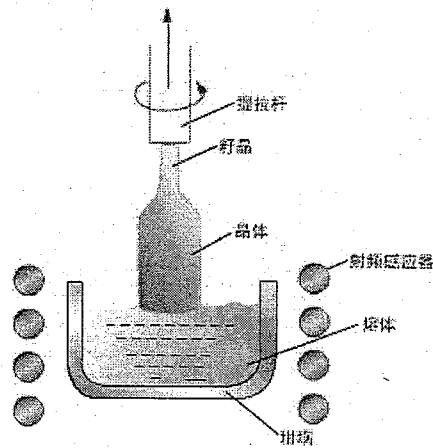


图 1-23 Czochralski 提拉法装置示意图

该方法的优点是：

- A. 在生长过程中，可以方便的观察晶体的生长状况。
- B. 晶体在熔体的自由表面处生长，而不与坩埚相接触，显著减小晶体的应力并防止坩埚壁上的寄生成核。
- C. 可以方便地使用定向籽晶和缩颈工艺，得到所需晶向的晶体。

Y. Tømm 和 P. Reiche 等人^[92]最近用 Czochralski (提拉) 法成功的生长出了 β -Ga₂O₃ 单晶。由于 β -Ga₂O₃ 的高熔点和易挥发，使晶体在生长过程中的气氛和坩埚的选择具有一定的困难。高的熔点需使用铌金坩埚，而 Ga₂O₃ 的挥发性，又需要在气氛上进行控制。根据方程式：



可知 Ga₂O₃ 的挥发实际上是 Ga₂O 的挥发，为了抑制其挥发，从反应式 (1-1)、(1-2) 中可见应该通入适当的氧气，但氧气却易与铌金反应生成 IrO₂，对坩埚造成严重的损害。为解决这个难题，Y. Tømm 和 P. Reiche 等人提出用 CO₂ 代

替 O_2 ，在提拉炉内通入10%的 CO_2 和90%的Ar气，从而成功的解决了生长过程中 Ga_2O_3 挥发的问题。他们用提拉法生长得到的单晶直径在1厘米左右。

1.3.4.5 β - Ga_2O_3 单晶的浮区法生长

浮区法生长 β - Ga_2O_3 单晶体是目前最常用的一种方法，多数有关 β - Ga_2O_3 单晶体的报道，都是用浮区法得到的。Villora^{[74]~[77]}和Naoyuki Ueda^[78]等人对浮区法生长 β - Ga_2O_3 单晶体进行了详细的研究。

浮区法也可以说是一种垂直的区熔法。该方法是由P. H. Keek和M. J. E. Golay于1953年发明的，其生长装置如图 1-24所示。在生长的晶体和多晶原料棒之间有一段熔区，该熔区由表面张力所支持。通常，熔区自下而上移动，完成结晶过程。该方法的主要优点是不需要坩埚，从而可以避免坩埚造成的污染。此外，由于加热温度不受坩埚熔点的限制，因此，也可以生长熔点极高的材料。熔区的稳定是靠表面张力和重力的平衡来保持，因此，材料要有较大的表面张力和较低的熔态密度。该方法对加热技术和机械传动装置要求较高。

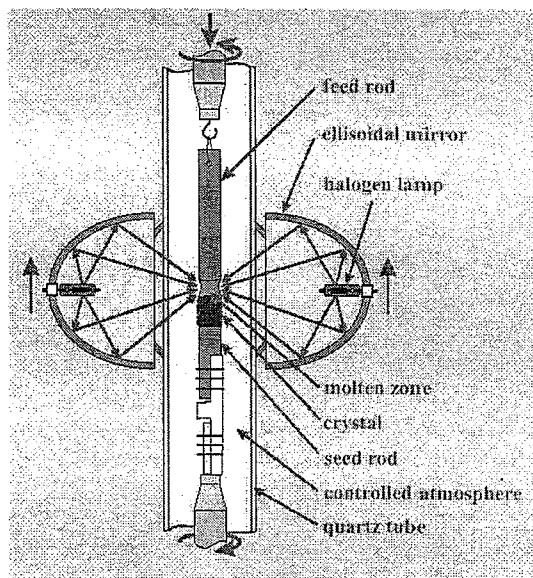


图 1-24 浮区法晶体生长示意图

在浮区法生长过程中，原料被制成棒状，一端固定在浮区炉的上转杆上，下转杆上固定籽晶。根据实验所需压力选择不同的石英玻璃管作为反应室。目前先进的浮区炉多采用四灯加热技术，即以四只对称的配有椭球状反光镜的红外卤素灯作为加热设备，红外卤素灯放置在椭球的一个焦点，而另一的焦点即为原料棒一端，卤素灯所发出的红外光被聚集在原料棒的端点上，使这一小段原料棒被熔化，形成熔液滴，此时将原料棒与籽晶相接形成熔区。熔区随着卤素灯的缓慢上移而上升，在籽晶上即可得到单晶。

用浮区法生长的 β - Ga_2O_3 单晶体，质量较好，没有明显的缺陷，可以得到尺寸较大的无孪晶的晶体，目前用这种方法生长的 β - Ga_2O_3 单晶尺寸最大可达 1 英寸。

1.3.4.6 β -Ga₂O₃ 单晶的导模法生长

熔体导模法全名为边缘限定薄膜供料提拉生长技术。它是熔体提拉法的一个变种，特别适用于片状、管状和异型截面的晶体生长，这种方法可以生长合成蓝宝石、合成红宝石以及钎铝石榴石。导模法生长晶体的工作原理是，将原料放入坩埚中加热熔化，熔体沿一模具在毛细作用下上升至模具顶端，在模具顶部液面上接籽晶提拉熔体，使籽晶和熔体的交界面上不断进行原子或分子的重新排列，随降温逐渐凝固而生长出与模具边缘形状相同的单晶体。

导模法生长工艺：

首先，将原料在坩埚中加热熔化，把能被熔体所润湿的材料制成带有毛细管或狭缝的模具放置在熔体中，熔体沿着毛细管涌升到模具顶端，并扩展布满端面形成熔体薄层。在这层熔体中引籽晶，待籽晶浸渍表面回熔后，逐渐提拉上引。晶体的形状由模具顶部截面形状所决定，晶体按该尺寸和形状连续地生长。

导模法晶体生长装置与提拉法基本相同，只是在坩埚底部垂直安装了一个钼制的毛细管模具。籽晶通过毛细管口与熔体相接触，然后按模具顶端截面形状被提拉出各种形状的晶体（图 1-25）。模具的选择依据籽晶材料而定，以材料熔点高于晶体的熔点、材料能被熔体润湿和与熔体发生化学反应为原则。可根据需要设计成杆状、片状、管状或多管状等。

目前还没有利用导模法生长 β -Ga₂O₃晶体的具体文献，只有日本的专利上宣称可以用该方法生长得到 2 英寸的 β -Ga₂O₃晶体^[93]。

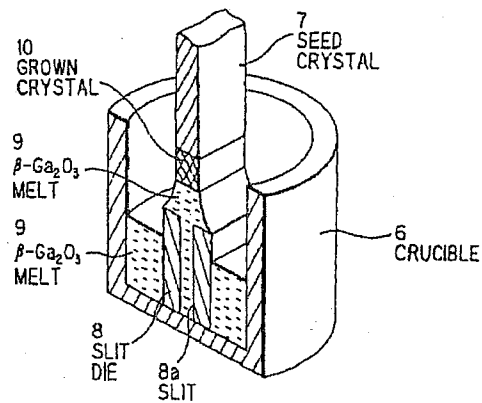


图 1-25 导模法晶体生长装置示意图

1.4 本课题的提出和研究内容

综上所述，GaN 基 LED 为主的半导体照明产业已经成为全世界的一个朝阳产业，具有巨大的市场发展潜力。因此以 GaN 为代表的Ⅲ族氮化物材料是当今世界各国科技和产业界的关注热点。改善 GaN 基材料结晶完整性，提高器件的寿命和性能，关系到 GaN 基 LED 的进一步发展。提高 GaN 基材料结晶完整性

的一条重要途径是探索更适合的衬底材料，所以新型 GaN 衬底材料的研究仍然是一个重要而紧迫的任务。

目前产业化生长 GaN 薄膜用的蓝宝石衬底材料，是绝缘体，不能导电，所以 LED 的器件制备工艺和小型化、集成化均受到制约，如果能用透明导电的衬底材料替代蓝宝石衬底则可以解决这个问题，因此透明导电 GaN 衬底材料的制备成为 GaN 衬底材料研究中的一个热点。能够用作 GaN 衬底的透明导电材料包括自支撑 GaN、ZnO 单晶、SiC、 MgIn_2O_4 及 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶。人们对自支撑 GaN、ZnO 单晶和 SiC 的研究很广泛，也能够制备出一定尺寸的单晶或厚膜，但是就目前而言其制备工艺还不完善，得到的单晶或厚膜缺陷较多。最关键的是无论是自支撑 GaN 还是 ZnO、SiC，其价格都十分昂贵。而 MgIn_2O_4 目前还局限于薄膜的制备，没有成功生长单晶的报道。

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶由于具有优良的物化、光学性能，是一种很具有潜力的透明导电材料。本论文系统地研究 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的结构，光学、热学及化学性能，以及制备技术，并借鉴 $\gamma\text{-LiAlO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合衬底的制备，借助于气相传输平衡技术，探索一种全新的衬底—— $\text{LiGaO}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 复合衬底的制备。利用 MOCVD 方法 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶衬底上制备了 GaN 薄膜，并成功被点亮。利用 PLD 方法在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶衬底上制备了 ZnO 薄膜，拓展了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的应用。

本文的研究工作将主要集中在以下几个方面：

- (1) 生长高质量的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衬底晶体及性能研究：
 - $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的浮区法生长；
 - $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶掺杂实验；
 - $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶光学性能、电学性能及热力学性能研究。
- (2) 气相传输平衡法制备 $\text{LiGaO}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 复合衬底。
- (3) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衬底上 ZnO 薄膜的制备与性能研究。
- (4) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衬底上 GaN 薄膜的制备与性能研究。

2 实验方法

2.1 β -Ga₂O₃ 单晶的制备方法—浮区法

本研究所需 β -Ga₂O₃ 单晶是利用浮区法 (FZ) 生长得到。浮区法是目前生长 β -Ga₂O₃ 单晶的主要方法, 是一种无坩埚的晶体生长方法, 可以避免 Czochralski 法、温梯法、坩埚下降法等方法由坩埚材料引起的污染, 通常用来生长高纯半导体单晶材料。另外还可以不受坩埚熔点的限制, 生长高熔点的单晶材料。浮区法有多种加热方式, 其中包括高频加热 (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)。

本研究采用的是红外光学加热法, 所使用的设备是日本晶体系统公司 (Crystal Systems Corp.) 生产的 FZ-T-10000-H-VI-VP 型浮区炉 (图 2-1)。

在浮区法生长过程中, 原料被制成棒状, 一端固定在浮区炉的上转杆上, 下转杆上固定籽晶。根据实验所需压力选择不同的石英玻璃管作为反应室。该浮区炉采用目前先进的四灯加热技术, 即以四只对称的配有椭球状反光镜的红外卤素灯作为加热设备, 红外卤素灯放置在椭球的一个焦点, 而另一焦点即为原料棒一端, 卤素灯所发出的红外光被聚集在原料棒的端点上, 使这一小段原料棒被熔化, 形成熔液滴, 此时将原料棒与籽晶相接形成熔区。熔区随着卤素灯的缓慢上移而上升, 在籽晶上即可得到单晶。

进行浮区法生长的首要条件是要制备具有一定强度^[94]、形状均匀适合生长的料棒。料棒通常用铸造的方法获得, 也可以用 Czochralski 从熔体中提拉出来。但后者可能会带来坩埚的污染。如果料棒的直径不均匀, 则晶体中也不易

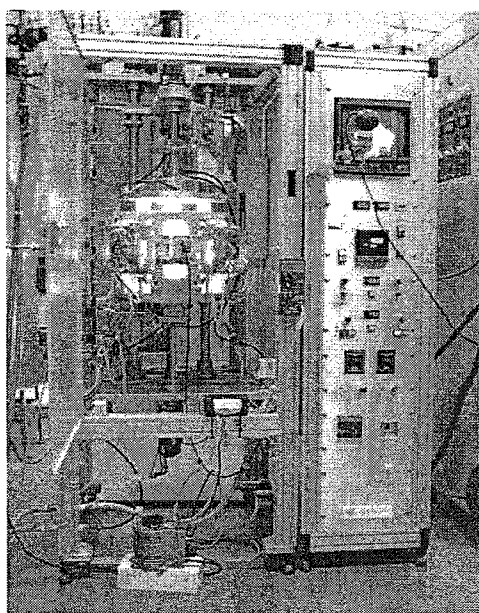


图 2-1 红外光学浮区炉照片

等径控制。这种由于料棒直径不均匀所带来的晶体直径的变化可以通过改变料棒对熔区的投料速率来弥补：

$$v_F / v_K = (r_K / r_F)^2 \rho_K / \rho_F \quad \text{公式 (2-1)}$$

其中： r_F 为熔融料棒的半径， r_K 为晶体棒的半径， ρ_F 为熔融料棒的密度， ρ_K 为晶体棒的密度， v_F 和 v_K 则分别是它们的速率。

熔区的形状和稳定性对浮区法单晶生长有很重要的影响，熔区像液滴一样自由悬垂在原料棒和籽晶之间，主要靠表面张力来对抗重力。因此，熔融液体的表面张力越大、比重越小，熔区就越稳定。通常，处于两个杆之间的仅靠表面张力维持的液状圆柱，如果它的长度超过它的周长时是不稳定的，因此稳定熔区的长度是有限的，即不能超过熔区的圆周。在重力作用的影响下，熔区通常呈弯月状（如图 2-2），可以用 Laplace 方程来描述，该方程表示了熔体内的流体静压力与由表面张力引起的毛细压力之间的关系：

$$\gamma_L (1/R_1 + 1/R_2) = -\rho_L gh + P \quad \text{公式 (2-2)}$$

其中， γ_L 为熔体的表面张力， R_1 和 R_2 为沿弯月表面的曲率半径， ρ_L 为熔体的密度， g 为重力加速度， h 为熔体的高度， P 为与体积有关的常数。这个公式对具有与位置无关的恒定表面张力的静态无流动的或者是一些特定流动方式，如均衡流动的液体表面是准确的。在实际应用到浮区法时，还需要一些必要的修正。

在浮区法晶体生长过程中，弯月状的熔区具有一个弯月角 Φ_K ，根据熔体移动方向不同可以得到不同的 Φ_K^0 （见图 2-2）。通常，要得到直径均一的单晶体应该使 $\Phi_K = \Phi_K^0$ 。对于大多数材料要得到一个恒定直径的单晶 Φ_K^0 的值应该为 0，但是有些情况下， Φ_K^0 也需要具有一定的角度，比如对硅 $\Phi_K^0 = 11^\circ$ ^[95]，对

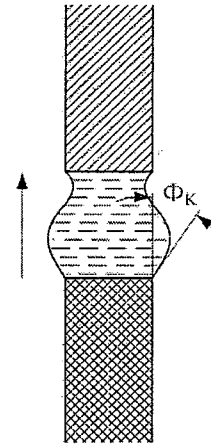


图 2-2 浮区法生长单晶的熔区弯月角示意图

蓝宝石 (Al_2O_3) $\Phi_K^0 \approx 17^\circ$ ^[96]。要成功地进行单晶生长，熔区保持材料特定的弯

月角 Φ_K^0 非常关键。通常情况下, 熔区形状的扰动也会导致弯月角 Φ_K 的改变, 但要得到均一直径的单晶, 弯月角 Φ_K 必须要回复到平衡值 Φ_K^0 。

2.2 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 复合衬底的制备

如第 1 章中所述, LiGaO₂ 衬底是目前所知道的异质 GaN 薄膜衬底中与 GaN 晶格失配率最小的一种衬底, 在 a, b 两个方向上与 GaN 的晶格失配率都极小, 仅为~1.9%和~0.19%^[97], 因此 LiGaO₂ 作为很有应用前景的新型 GaN 衬底材料受到了关注^{[98]~[100]}。LiGaO₂ 的熔点较高(1600℃), 且高温下容易挥发, 晶体生长比较困难, 难以获得大尺寸高质量的 LiGaO₂ 单晶。而 β -Ga₂O₃ 单晶作为一种新型的透明导电材料, 具有良好的机械性能, 很强的耐酸耐碱性, 是优良的衬底材料。因此我们在 γ -LiAlO₂/ α -Al₂O₃ 复合衬底制备技术的启发下, 探索性的提出利用气相传输平衡技术在远低于 LiGaO₂ 熔点的温度下, 在 β -Ga₂O₃ 单晶衬底表面制备一层 LiGaO₂ 构成 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 复合衬底。所得到的复合衬底可以结合 LiGaO₂ 与 β -Ga₂O₃ 各自的优点。

气相传输平衡(vapor transport equilibration, 简称 VTE)技术是在 1978 年由 R. L. Holman 等^[101]最先提出来的, 是在高温下, 形成富锂气氛, 利用锂离子的扩散, 使因非化学计量比挥发所导致的晶片表层及内部缺陷得以修复, 或在衬底表面发生化学反应生成新相的技术。当初被用来补充 LiNbO₃ 晶体中的 Li 以改善晶体的均匀性、制备近化学计量比的 LiNbO₃ 晶体。现在, VTE 技术就被广泛用来提高 LiNbO₃^{[102]~[108]}和 LiTaO₃ 晶体的^{[109]~[111]}质量。最近, 我所将 VTE 技术创新性地应用在 γ -LiAlO₂/ α -Al₂O₃ 复合衬底制备上^{[112]~[114]}。

具体的实验过程如下:

本实验所用的 β -Ga₂O₃ 单晶是我们利用浮区法生长得到的, 由于 β -Ga₂O₃ 极易沿(100)面解理, 因此很容易得到平整光滑的(100)晶片, 晶片的尺寸为 $\Phi 5\text{ mm} \sim \Phi 8\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。将此(100)晶片用丙酮清洗干净备用。

将经过有机溶剂清洗平整光滑的 β -Ga₂O₃ 单晶片放置在由大小坩埚组成的双层 Al₂O₃ 坩埚（如图 2-3 所示）的小坩埚内，而在大坩埚与小坩埚之间填充纯度为 4N 的 Li₂CO₃ 粉末。将整个坩埚系统加盖密封。气相传输平衡（VTE）装置一般多采用铂金（Pt）坩埚，但在实验中我们发现高温下 Li₂O 蒸气对铂金坩埚的腐蚀非常严重，于是我们采用刚玉（Al₂O₃）坩埚替代铂金坩埚。在反应初始阶段，Li₂O 蒸气与刚玉（Al₂O₃）坩埚表面发生反应，使之覆盖一层薄的 γ -LiAlO₂ 层，该层 γ -LiAlO₂ 即作为保护层阻止 Li₂O 蒸气的进一步侵蚀，可以保证实验能够在高温富锂（Li₂O 蒸气）气氛下顺利进行。把密闭的双坩埚置于马弗炉内，先加热到 750℃，并恒温一定的时间（如 5 小时），使 Li₂CO₃ 粉末以方程（2-1）的方式充分分解，产生 Li₂O。

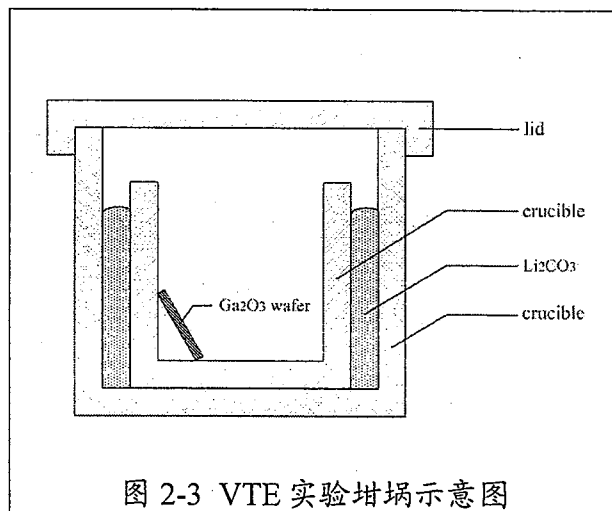


图 2-3 VTE 实验坩埚示意图

然后加热到预定的反应温度，保温一定的时间，使气相传输平衡（VTE）充分进行，Li₂O 与 β -Ga₂O₃ 在高温下发生固相反应（见方程（2-2））得到了 LiGaO₂ 覆盖层，



通过控制恒温时间可得到具有不同形态的 LiGaO₂ 覆盖层，再利用去离子水溶解清洗掉晶片表面未反应的 Li₂O，从而得到 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 复合衬底。



2.3 β -Ga₂O₃ 衬底上薄膜的制备

2.3.1 金属有机物化学气相沉积法（MOCVD）

我们利用金属有机物化学气相沉积法（Metal Organic Chemical Vapor Deposition MOCVD）在自制的 β -Ga₂O₃ 衬底上制备了 GaN 薄膜，MOCVD 是一种非平衡状态下的生长机制，是利用气相反应物或前驱物（precursor）和Ⅲ族的有机金属和 NH₃ 在衬底表面进行反应，传到衬底表面形成固态沉积物的过程，MOCVD 利用气相反应物间的化学反应将所需产物沉积在表面，膜层的成长速率和性质、成分、晶相，会受到温度、压力、反应物种类、反应物浓度、反应时间、衬底种类、衬底表面性质等因素影响。MOCVD 对镀膜成分、晶相

等性质容易控制, 可在形状复杂的衬底上形成均匀镀膜, 结构密致, 附着力良好, 因此 MOCVD 已经成为工业上主要的镀膜技术。

2.3.2 脉冲激光溅射沉积 (PLD)

β -Ga₂O₃ 单晶不但可以作为 GaN 的衬底材料, 它与 ZnO 薄膜的晶格失配率也比较小, 仅为 5% 左右, 因此也有成为 ZnO 薄膜衬底的可能。本实验中, 我们即利用脉冲激光溅射沉积 (pulsed-laser deposition, PLD) 法在 β -Ga₂O₃ 单晶衬底成功制备了 ZnO 薄膜。

脉冲激光沉积是将脉冲激光器所产生的高功率脉冲激光束聚焦作用于靶材表面, 使靶材表面产生高温及熔融, 并进一步产生高温高压等离子体 ($T \geq 10^4$ K), 这种等离子体定向局域膨胀发射并在衬底上沉积而形成薄膜。PLD 装置如图 2-4 所示。一般可将 PLD 分为三个过程: (1) 激光表面熔融及等离子体产生; (2) 等离子体的定向局域等温绝热膨胀发射; (3) 在衬底表面凝结成膜。

由于脉冲激光沉积物理过程独特, 和其它制膜技术相比, 主要有以下优点:

- (1) 适用于多组元化合物的沉积;
- (2) 可以蒸发金属、半导体、陶瓷等无机材料, 有利于解决难熔材料的薄膜沉积问题;
- (3) 沉积温度低, 可以在室温下原位生长取向一致的织构膜和外延单晶膜;
- (4) 换靶容易, 便于实现多层膜及超晶格的生长。

作为一种新生的沉积技术, 脉冲激光沉积也存在以下有待解决的问题:

- (1) 沉积的薄膜中容易出现熔融小颗粒或靶材碎片;
- (2) 沉积面积小, 不适合规模化生产;
- (3) 平均沉积速率较慢;
- (4) 激光器成本昂贵, 应用范围受限。

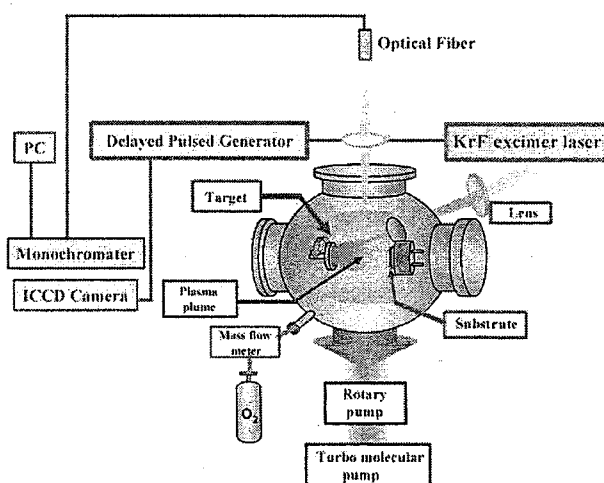


图 2-4 PLD 法生长 ZnO 薄膜装置示意图

2.4 性能表征方法

2.4.1 吸收/透过光谱

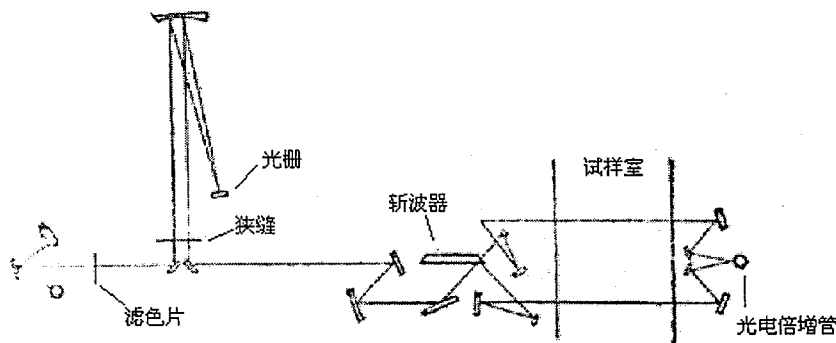


图 2-5 双光束分光光度计

晶体或薄膜的吸收光谱是在 V-570 type ultraviolet/visible/near-IR spectrophotometer 上测定的，测试范围为 190~3500 nm，从 190~350 nm 范围，光源为氘灯（deuterium lamp），从 340~2500 nm 范围用卤灯（halogen lamp），原理图如图 2-5 所示。在我们的实验中，测试范围一般为 190~1200 nm，光谱分辨率为 1 nm。测试的原理是根据光的吸收定律（Lambert's law）：

$$I/I_0 = e^{-\alpha L} \quad \text{公式(2-3)}$$

其中 I_0 为入射光强度， I 为透过样品厚度为 L 的介质后的光强度， α 为吸收系数。测试得到的吸收光谱数据为各波长下的光密度 D ，即 $\lg(I/I_0)$ 。光密度 D 、吸收截面积 σ_{abs} 和吸收系数 α 具有如下的关系：

$$\alpha = 2.303D/L \quad \text{公式(2-4)}$$

$$\sigma_{abs} = \alpha/N \quad \text{公式(2-5)}$$

式中 N 为离子的掺杂浓度。

在得到吸收光谱的同时还可以得到晶体或薄膜的透过光谱，关于吸收光谱仪器结构更为详细的信息，可以参考文献^[115]。

2.4.2 紫外/可见激发与发射光谱

晶体的激发与发射光谱是在日本 JASCO 公司生产的 FP-6500/6600 Spectro fluorometer 光谱仪上得到的。其光源为 150 W 的 Xe 灯。激发光谱与发射光谱的分辨率均为 1 nm。测试范围为 220~750 nm，工作原理图如图 2-6 所示。

发射光谱是固定激发（入射）波长，测定发光强度与发射波长变化的关系，叫做发射光谱（Emission spectrum）。激发光谱是利用不同的波长来激发

介质, 探测某一固定发射波长处的发光强度随激发(入射)波长的变化叫做激发光谱。激发光谱要求被测定样品具有发光能级, 而且只能够探测到跃迁至该能级的那些高能激发态的谱线。因此激发光谱反映的是介质能级结构中上能级的信息。而发射光谱则是由被激发的电子经过一段弛豫后的发射, 因此发射光谱反映的是介质能级结构中的下能级的信息。激发光谱表示对发光起作用的激发光的波长范围, 而吸收光谱则只说明材料的吸收, 至于吸收以后是否发光不能确定。

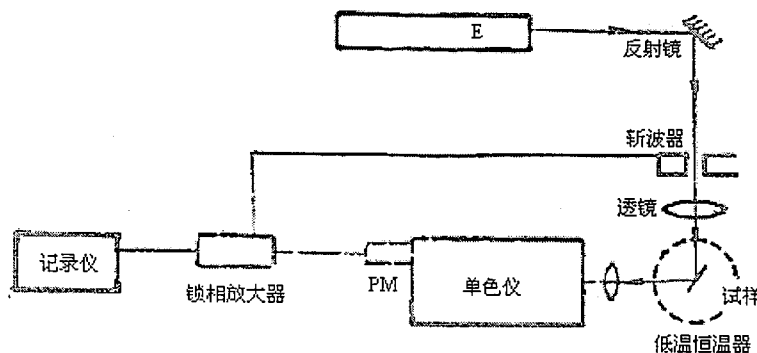


图 2-6 光致发光装置示意图

在测试过程中根据激发和发射光谱的强弱, 需要调整入射狭缝和出射狭缝的宽度。在我们的实验中一般均为 1 nm 或者 3 nm。狭缝越宽, 则所测得的荧光光谱强度越强, 但是也可能由此带来背景荧光对样品荧光光谱所造成的干扰, 因此在测试过程中需要选择适当的狭缝宽度。

薄膜的激发光谱是用 325 nm He-Cd 激光器激发得到, 与 Xe 灯光源不同, 激光的波长单一, 强度高。激光激发光谱通常用来研究 GaN、ZnO 等薄膜材料的发射光谱。

2.4.3 飞秒激光辐照

辐照所采用的飞秒激光器装置如图 2-7 所示。其输出的激光波长为 800 nm, 脉冲宽度为 120 fs, 重复频率为 1 KHz。将飞秒激光用 100 mm 透镜聚焦于样品内部, 通过衰减器控制入射激光功率, 平均功率在 0~60mw 之间变化。飞秒激光激发的荧光发射光谱由 ZOLIX 光谱仪记录。通过变化入射激光功率及对转换荧光密度积分得到它们之间的函数关系。

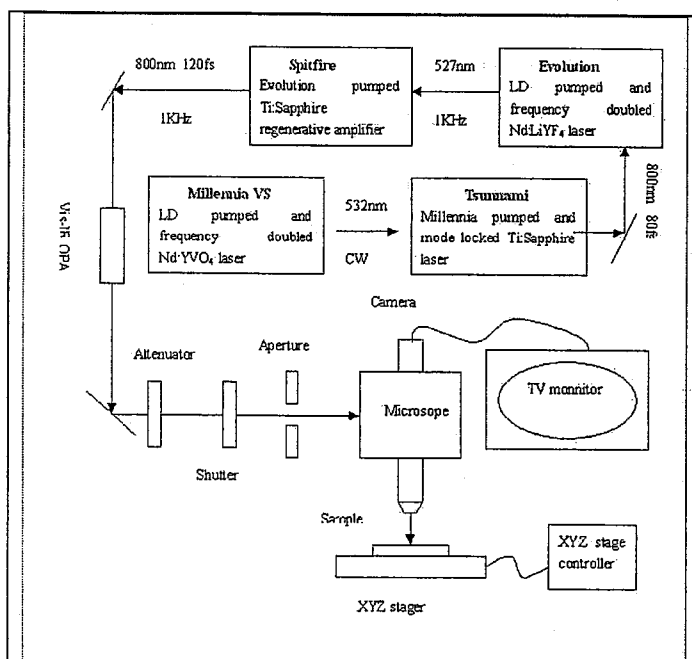


图 2-7 飞秒激光装置示意图

2.4.4 光学显微镜

显微分析是材料科学的一个很重要的研究方法，它可以观察及研究材料中用宏观分析方法无法观察到的组织细节及缺陷。光学显微镜就是进行显微分析的主要工具。显微镜的基本放大原理如图 2-8 所示。其放大作用主要由焦距很短的物镜和焦距较长的目镜来完成。为了减少像差，显微镜的目镜和物镜都是由透镜组构成的复杂的光学系统，其中物镜的构造尤为复杂。为了便于说明，图中的物镜和目镜简化为单透镜。物体 AB 位于物镜的前焦点外但很靠近焦点的位置上，经过物镜形成一于目镜的物方焦距内但很靠近焦点的位置大的实像再放大成虚像 A'B''，位于观察者供眼睛观察，在视网膜上形成的是实像 A'B'。

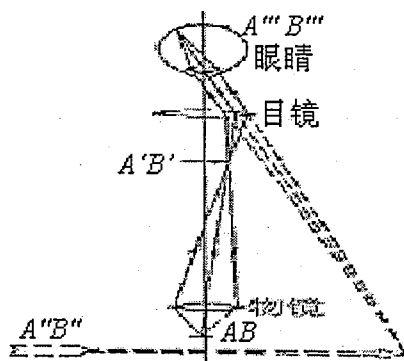


图 2-8 光学显微镜成像原理示意图

以上用几何光学原理对显微镜的成像过程进行了分析，但是实际上显微镜所观察的显微组织往往几何尺寸很小，小至可与光波的波长相比较，根据光的电磁波理论，此时不能再近似地把光线看成是直线传播，而要考虑衍射的影

响。另一方面显微镜中的光线总是部分相干的，因此显微镜的成像过程是个比较复杂的衍射相干过程。事实上，由于衍射等因素的影响，显微镜的分辨能力和放大能力都受到一定限制，目前光学显微镜可观察的最小尺寸一般是 $0.2\ \mu\text{m}$ 左右，有效放大率最大为 1500~1600 倍。偏光显微镜与普通显微镜的结构大致一样，只是在入射光栏孔径后面增加了一个偏光镜，称为起偏镜。起偏镜和检偏镜中间至少应有一个是可以转动的，以便调节这两个偏振镜振动面之间的夹角。此外，根据不同的要求，还要用到聚光镜、勃氏镜等其他附件。偏光显微镜常用来观察晶体的轴向、解理、孪晶、镶嵌、应力引起的双折射等结构和缺陷，在晶体检测方面有广泛的应用。

本研究采用 Leitz orthoplan-pol 大视场偏光显微镜对样品缺陷进行了观察研究。

2.4.5 扫描电子显微镜 (SEM)

扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 是目前常用的观察样品表面形貌和成份分析的仪器。它是通过聚焦电子束在试样表面扫描成像的一种显微技术，它的主要工作原理是通过电子与固体的相互作用来实现的，即：一束细聚焦的电子束轰击试样表面时，入射电子与试样的原子核和核外电子将产生弹性或非弹性散射作用，并激发出反映试样形貌、结构和组成的各种信息，如二次电子、背散射电子、吸收电子、阴极发光和特征 X 射线等。扫描电镜主要用二次电子和背散射电子观察试样的形貌，用特征 X 射线进行成份分析。其工作原理如图 2-9 所示。

SEM 中电子束和样品表面的夹角愈小，产生的二次电子和背散射电子愈多，图像的衬度愈亮。一般 SEM 中入射电子的能量为 20~30 keV，此时图像的分辨率最高。但是，这种情形下绝缘样品上会发生荷电现象，严重

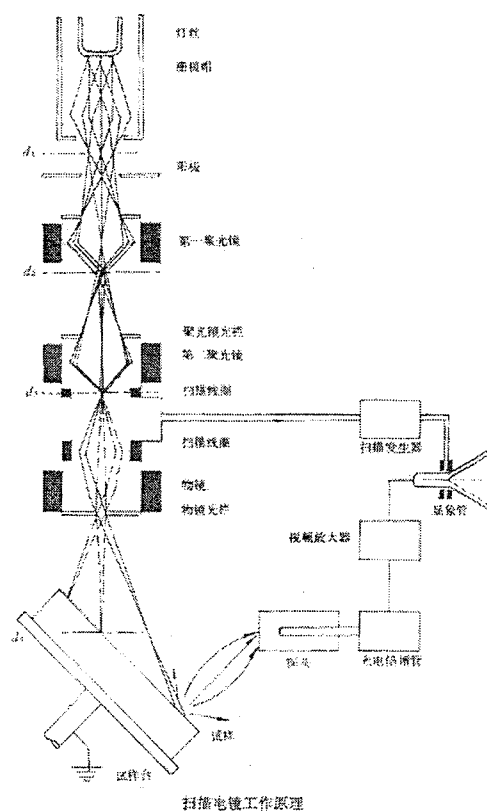


图 2-9 SEM 工作原理示意图

干扰正常的图像观察。这是由于这种能量入射电子的数目大于逸出样品的二次电子和背散射电子的总和，在样品上引起了电荷的积累。为了消除荷电现象，绝缘样品在观察之前需要在表面蒸镀薄的碳膜或金膜。

本研究采用日本电子 JEOL JSM-6360LA 扫描电子显微镜对样品的表面进行了形貌观察研究。

2.4.6 原子力显微镜 (AFM)

原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy, AFM) 是由 IBM 公司的 Binnig 与斯坦福大学的 Quate 于一九八五年所发明的，利用 STM 检测隧道电流变化的办法来检测出样品表面原子间力的变化，从而达到观察样品表面状态原子级尺度变化的仪器。

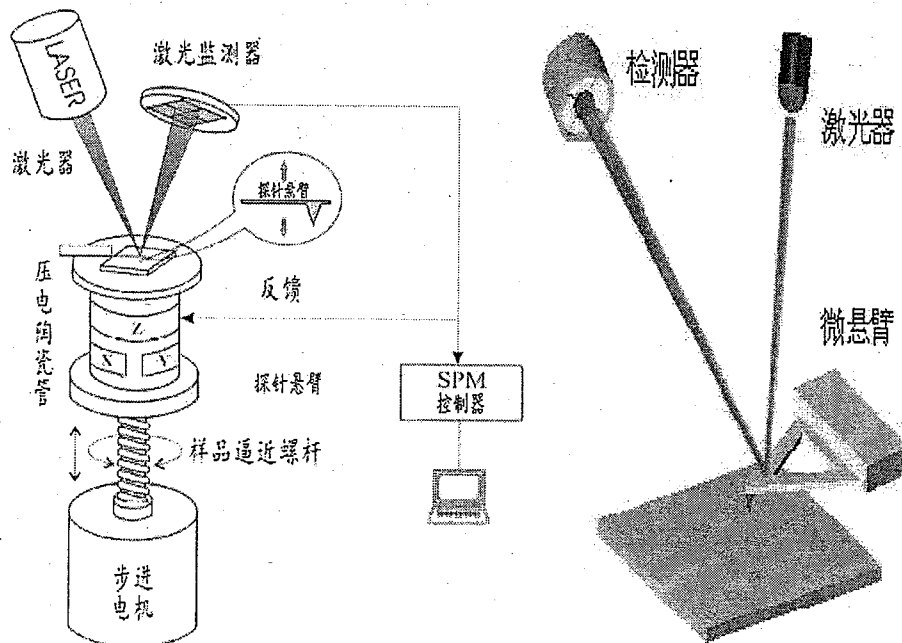


图 2-10 原子力显微镜设备及工作原理示意图

原子力显微镜 (AFM) 与扫描隧道显微镜 (STM) 最大的差别在于并非利用电子隧道效应，而是利用原子之间的范德华力 (Van Der Waals Force) 作用来呈现样品的表面特性。原子力显微镜 (AFM) 的工作原理如图 2-10 一个对于微弱力特别敏感的微悬臂 (cantilever) 的一端固定，另一端装上一个尖端极细的针尖，针尖是 AFM 极其重要的部件，将其放大置于图的右部。针尖与样品的距离可以控制，其与样品的接触模式也可以选择，可以是直接轻轻地接触样品表面；或者不接触样品表面；还可以不断地轻敲样品表面。无论采用哪一种模式，针尖与样品都十分接近，足以让样品表层原子和针尖原子之间的力场能够

起作用。根据牛顿力学原理，原子之间的这种排斥力与距离成反比，当二者的距离小于纳米级时，其排斥力约为 $10^{-7} \sim 10^{-4}$ N/Å。通过在扫描时控制这种力的恒定，带有针尖的微悬臂将对应于针尖与样品表面原子间作用力的等位面而在垂直于样品的表面方向起伏运动。利用光学检测法或隧道电流检测法，可测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化，从而可以获得样品表面形貌的信息。微悬臂的运动可直接以隧道电流来检测和记录，也可以以光学方法来检测和记录，图中所示为以光学方法检测的。在微悬臂上有一激光光源，光束聚焦于微悬臂上并反射至一镜片上，由镜片反射至由光电二极管组成的接收器，由于样品表面起伏而形成位置的变化会即时变成电流存贮于计算机中，从而最后转换成样品表面状态的图像。

本实验用 Digital Instruments/Veeco 公司生产的 NanoScope Dimension 3100 型原子力显微镜 (AFM)，采用恒力工作方式，探针采用轻敲模式 (tapping mode) 扫描，对样品的表面显微形貌进行观察。

2.4.7 X 射线荧光光谱分析 (XRF)

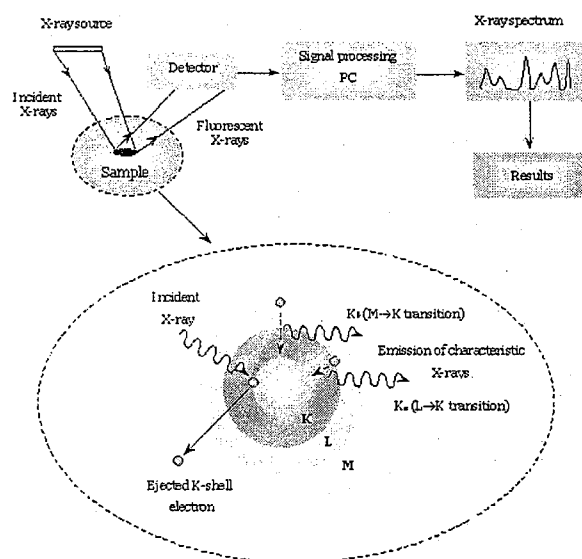


Figure 1: The principle of XRF and the typical XRF detection arrangement

图 2-11 X 射线荧光光谱分析法 (XRF) 原理示意

X 射线荧光光谱分析法 (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF)，就是利用 X 射线荧光谱线的波长和强度进行物质的定性与定量分析的方法。因为在一定实验条件下，被测元素的浓度与荧光强度成正比，因此可以定量地进行元素分析。XRF 分析原理如图 2-11 所示：用一次 X 射线束照射在样品，产生代表样品中各种元素的二次 X 射线，也称特征 X 射线；通过检测这些二次 X 射线，即可以得到定性和定量结果。

我们利用日本 Rigaku 公司的 ZXC100e 型 X 射线荧光光谱仪测定了晶体中元素含量。

2.4.8 X 射线衍射分析

X 射线是指波长大约在 $10^{-3} \sim 1$ nm 范围内的电磁波。X 射线通过晶体时会发生衍射效应。晶体内部的质点在三维空间呈周期性重复排列，而且其重复周期与 X 射线的波长属于同一数量级，因此当 X 射线透过晶体时，晶体便作为一个三维光栅而产生衍射效应。X 射线衍射广泛应用于晶体结构的测定上，根据衍射图谱可以表征晶体的结晶度、晶面取向程度、晶格畸变、应力及晶粒的大小等，可以判定晶体中第二相是否存在。

X 射线衍射的基本原理是布拉格 (Bragg) 公式：

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{公式 (2-6)}$$

这里：d 是晶面间距， θ 是布拉格角（入射角或衍射角），整数 n 是衍射级数， λ 是 X 射线的波长。

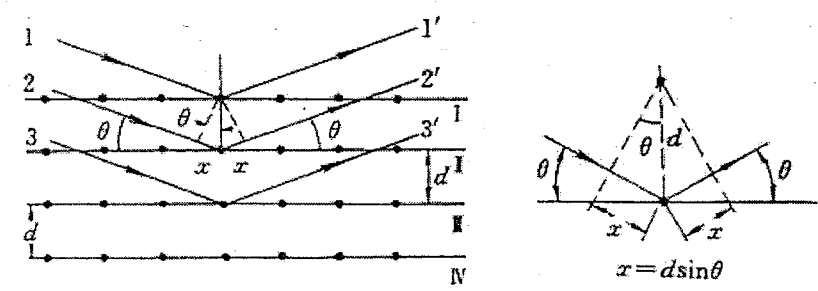


图 2-12 X 射线的布拉格衍射

当 X 射线照射到晶体上时，组成晶体的每个原子都可看作一个子波源，向各个方向发出衍射线，它们的叠加可以分为：同一晶面上不同子波波源所发出子波的叠加，以及不同晶面上所发出的子波的叠加。对于一定的晶面系，当入射线的掠射角 θ 满足布拉格条件时（如图 2-12 所示），在晶体上的衍射线互相加强（相长干涉），从而在该反射线方向上形成主极强，并在接收的照相底片上形成亮斑。

本研究中在对样品作常规 X 射线衍射时，用到的衍射仪为日本理学公司生产的 D/max 2550 型 X 射线衍射仪，Cu 靶 K_{α_1} 辐射，波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ， θ - 2θ 扫描模式，运行条件为（40 kV，100 mA）。

双晶摇摆曲线可以反映晶体中位错密度、晶面弯曲、大角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，它能够精确地测定晶体中点阵常量的微小变化，如位错周围的应力场、晶体成份波动或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。

本研究中用到的双晶衍射是在高分辨 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出晶体结构的完整性。

2.4.9 电阻率测试

晶体和薄膜的电阻率可以用范德堡(Van der Pauw)法测定, 该方法在科研和生产中被广泛应用于对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, 只需将电极作在样品的边缘上。图显示的是四方规则样品范德堡法测试的示意图。

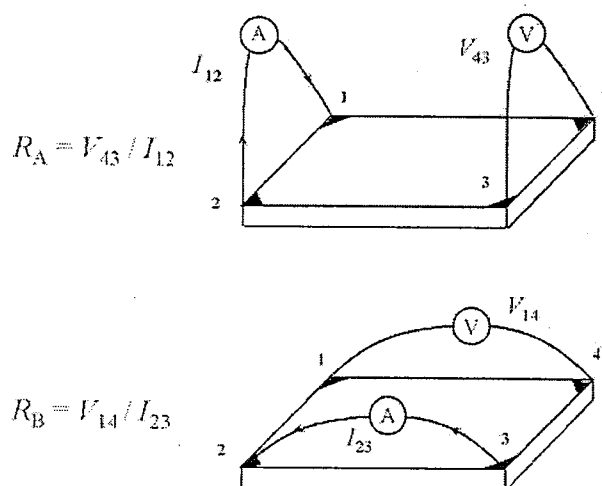


图 2-13 四方规则样品范德堡法测试的示意图

如图所示, 要首先得到两个特征电阻, 这两个特征电阻按如下方法得到: 1、2 电极间通电流, 3、4 电极间通电压可得到 $R_A = V_{43}/I_{12}$; 2、3 电极间通电流, 1、4 电极间通电压可得到 $R_B = V_{14}/I_{23}$, 则通过范德堡公式可以得到薄层电阻 R_s :

$$\exp(-\pi R_A/R_s) + \exp(-\pi R_B/R_s) = 1 \quad \text{公式 (2-7)}$$

而体电阻则可以通过下列公式得到:

$$\rho = R_s d \quad \text{公式 (2-8)}$$

3 β -Ga₂O₃ 单晶生长及性能

3.1 β -Ga₂O₃ 单晶的浮区法生长

3.1.1 原料棒的制备

如第 2 章所述, 在浮区法中原料棒的制备可以影响晶体的质量, 还会影响对晶体生长过程的控制。在本实验中, 所用的原料棒是利用静压法压制成形后, 经过传统的陶瓷烧结过程烧结而成的。

具体的制备过程如下: 称量一定质量的 Ga₂O₃ 原料, 灌入橡胶模具内, 抽出模具内的空气后密封。将此模具放入静态液压容器内, 在 60~70 Mpa 的压力下保持一段时间, 取出后即可得到直径 5 mm、长 10 cm 圆柱状的原料棒。

将压制好的原料棒, 放入高温硅钼炉内, 在 1400~1450 °C 的高温下保温 10 小时, 降温取出后, 得到陶瓷化的原料棒。

3.1.2 单晶生长

烧好的原料棒用铂金丝吊在浮区炉的上转杆上, 将籽晶用铂金固定在下转杆上。安装上石英玻璃管作为反应室后, 可根据实验需要通入干燥空气、氩气等气体控制生长气氛。生长时, 生长速率为 5 mm/h, 上转杆以 15 rpm 的速率带动原料棒旋转。原料棒在红外光的加热作用下熔化, 在籽晶上结晶生长为单晶, 并随着红外灯的缓慢上升而长大。生长结束后, 程序降温结束后取出单晶。

3.1.3 样品制备

在样品的制备过程中我们充分利用 β -Ga₂O₃ 单晶的解理特性, 来确定单晶的方向, 因为 β -Ga₂O₃ 单晶的主解理面为 (100) 面, 副解理面为 (001) 面, 因此我们首先找到 β -Ga₂O₃ 单晶的解理面, 然后利用 XRD 确定 β -Ga₂O₃ 单晶的 (100) 面, 确定 β -Ga₂O₃ 单晶的方向。



图 3-1 “桔皮”现象的显微照片

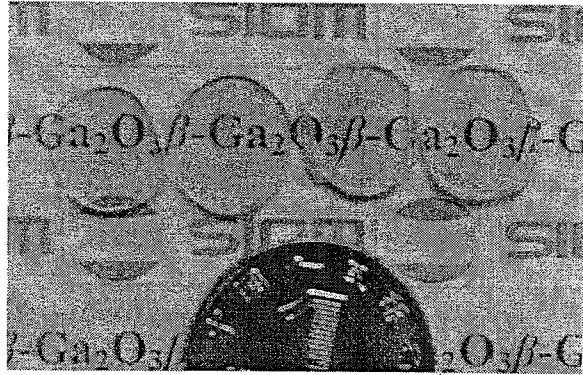


图 3-2 抛光后的 β -Ga₂O₃ 单晶片

在对 β -Ga₂O₃ 单晶定向、切割后，需要对晶体进行抛光处理。由于我们通常使用的是 β -Ga₂O₃ 单晶的 (100) 面， β -Ga₂O₃ 单晶沿 (100) 面解理的特性使抛光变得比较困难，在晶片表面经常产生如图 3-1 所示的“桔皮”现象，很难达到光学测试和衬底要求。经过对抛光工艺的多次改进后，我们采用了如下工艺，采用 w14 和 w5 号金刚石研磨膏进行粗磨和细磨，直到表面无肉眼可见的划痕。然后，用粒度为 2.5 μ m 的氧化铝粉的悬浊液为抛光剂在金丝绒抛光布上长时间抛光，直到达到要求为止。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如图 3-2。

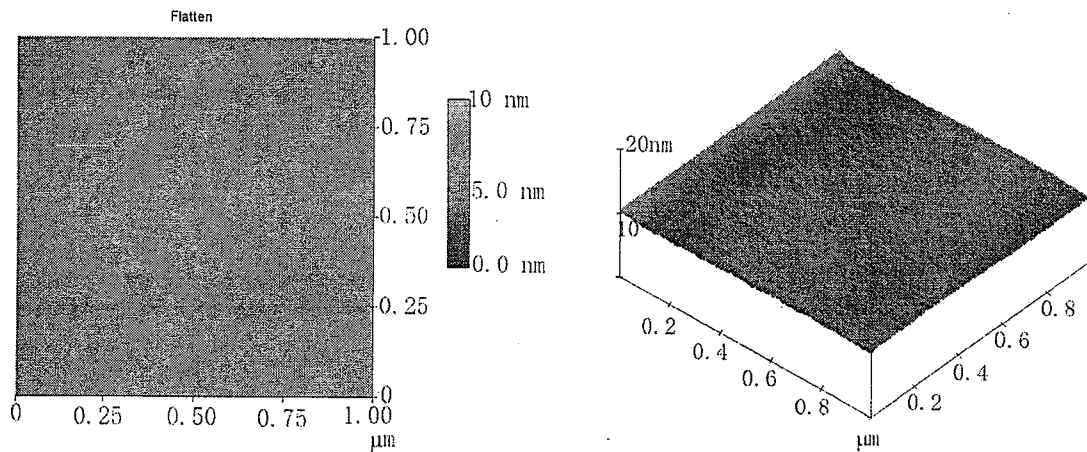


图 3-3 改进抛光工艺后得到的晶片表面的 AFM 照片

通过对改进抛光工艺后晶片的 AFM 分析可知，其平整度 (RMS) 为 0.107 nm (如图 3-3 所示)。

3.2 β -Ga₂O₃ 单晶结晶质量的研究

3.2.1 生长方向、气氛对晶体生长的影响

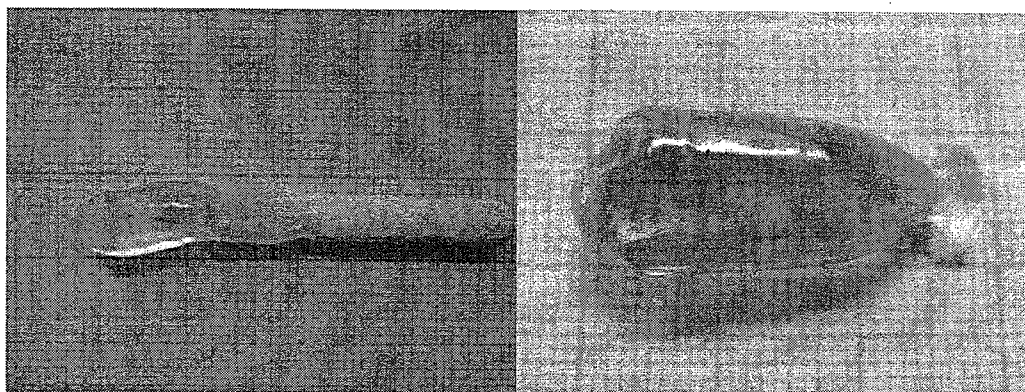


图 3-4 浮区法生长得到的 β -Ga₂O₃ 单晶 (a) 籽晶为原料棒 (b) 籽晶为单晶

在通常情况下, 在空气中生长得到 β -Ga₂O₃ 晶体无色透明, 如图 3-4 所示, 无任何包裹物或其他明显的缺陷。但是在适合的温度条件下, Ga₂O₃ 发生挥发, 也可以得到如图 3-5 (a) 所示的淡蓝色的 β -Ga₂O₃ 单晶。而在 Ar 中生长时得到的晶体均为淡蓝色, 如图 3-5 (b) 所示。

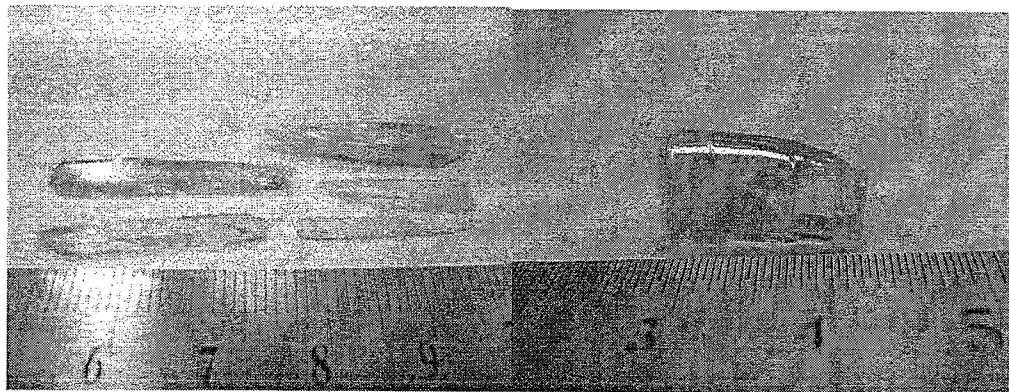


图 3-5 淡蓝色 β -Ga₂O₃ 单晶照片 (a) 空气中生长; (b) Ar 中生长

在 Ar 中生长 β -Ga₂O₃ 单晶因为 Ga₂O₃ 挥发严重, 常常在投料棒底部形成白色羽状包裹物 (如图 3-6 所示) 影响 β -Ga₂O₃ 单晶的生长。Naoyuki Ueda 等人也报道在纯 N₂ 气氛或纯 O₂ 气氛下, 单晶不能够稳定生长^[78], 但我们经过多次实验发现只要合理地设置生长速率与投料速率的关系, 可以使羽状物在完全包裹料棒前熔化, 稳定地生长出单晶。



图 3-6 在 Ar 中生长 β -Ga₂O₃ 单晶时
所产生的白色羽状包裹物

浮区法生长 β -Ga₂O₃ 单晶，单晶的生长稳定性不但与生长气氛有关系，与籽晶也有一定的关系，图 3-4 中 (a) 与 (b) 的不同在于两者所用的籽晶不同，(a) 是在无单晶籽晶的情况下，利用 Ga₂O₃ 原料棒作籽晶生长得到的，而 (b) 则是在以 β -Ga₂O₃ 单晶作为籽晶生长得到的。从图中可以观察到一些明显的区别，在图 (a) 中在陶瓷棒籽晶与晶体的连接部分是大粒的多晶态，这说明在用陶瓷棒作籽晶时，晶体在生长初期由于没有方向的限制，是以多晶态方式生长，在生长过程中各个晶向不断的进行竞争生长、发生择优取向，在经过一段竞争生长之后，晶体开始沿特定的单一晶向生长，从而得到单晶体。文献报道^{[71][75]}和本实验结果均表明用 β -Ga₂O₃ 陶瓷棒作籽晶， β -Ga₂O₃ 单晶的生长方向通常是沿 *b*-轴或与 *b*-轴呈一个较小的角度。另外，利用陶瓷棒籽晶生长得到的 β -Ga₂O₃ 单晶容易沿生长方向开裂，有时在另一个角度也同时存在一个开裂面，我们对这两个开裂面均进行了 XRD 的 2θ - θ 扫描，结果如图 3-7 所示，结果表明沿生长方向的开裂均为 (100) 解理面，而与其呈一定角度的开裂均为 (001) 解理面。

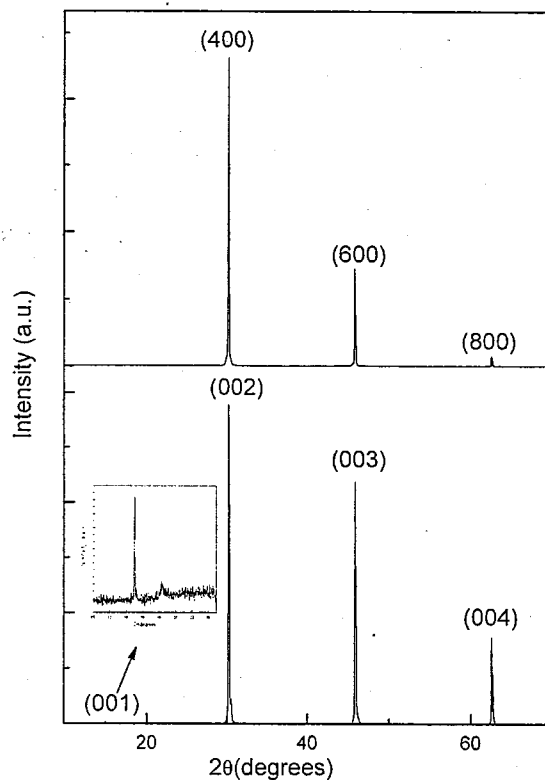


图 3-7 β -Ga₂O₃ 单晶开裂面的 2θ - θ XRD 扫描

(a) 沿生长方向的开裂面

(b) 与生长方向呈一定角度的开裂面

对于 β -Ga₂O₃ 单晶生长的稳定性曾有详细的报道^[75]：1) 利用陶瓷籽晶生长的单晶体，容易出现开裂和孪晶，生长方向趋向 b -轴。2) 当单晶籽晶的方向与 (100) 或 (001) 两个解理面平行时，晶体生长稳定。并且表现出与解理面相关的两个平行晶面，同时有生长条纹出现。3) 当籽晶的方向与解理面垂直时，晶体会斜向非中心生长，使生长不稳定。为了解决晶体开裂的问题，我们用前面生长的单晶做籽晶，以与解理面平行的方向生长，使单晶能够稳定生长，解决了开裂问题，晶体的尺寸可以达到 1 厘米以上，没有开裂（如图 3-4 (b) 所示）。

3.2.2 高分辨 X 射线衍射研究

在 Philips 高分辨 X 射线衍射仪上测定了 β -Ga₂O₃ 晶体的双晶摇摆曲线。不同的生长工艺，得到的晶体的双晶摇摆曲线不同。图 3-8 为在不同生长工艺下得到的 β -Ga₂O₃ 晶体的双晶摇摆曲线，可以清楚地看到，图 3-8 (a) 的摇摆曲线的衍射峰分裂严重，可以大致分为 3 个峰，另外还有一个较弱的衍射峰，并且该双晶摇摆曲线的半高全宽 (Full width at half maximum, FWHM) 很宽，达到 489.6 弧秒 (0.136 度)；图 3-8 (b) 中的摇摆曲线的衍射峰的半高全宽较小，为 179.1 弧秒 (0.0497 度)，且没有分裂现象，但左右明显不对称；图 3-8 (c) 中的摇摆曲线的衍射峰的半高全宽最小，仅为 112.5 弧秒 (0.0311 度)，并且没有分裂和对称性比较好的现象。

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 1mm² 的衍射面积内晶体的成分和结构比较均匀，而且无亚晶界。半高全宽则由下式所决定^[116]：

$$W_M^2 = W_i^2 + W_a^2 + W_d^2 + W_o^2$$

公式 (3-1)

式中， W_M 为测试获得的衍射峰的半高全宽值， 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^[116]：

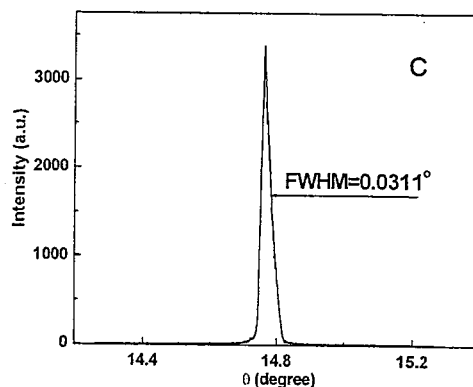
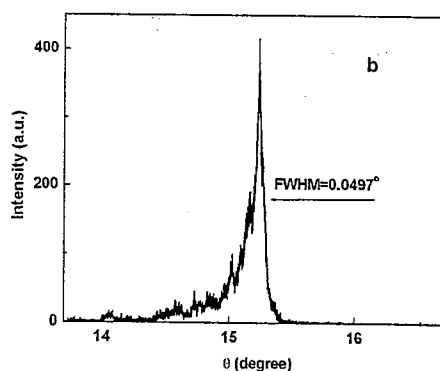
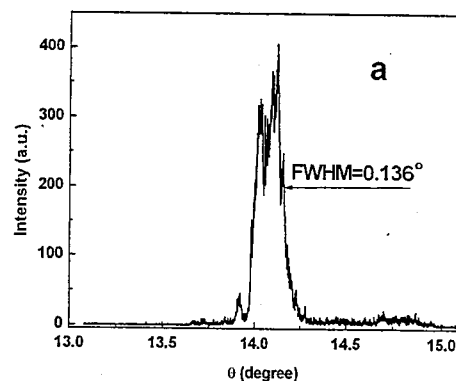


图 3-8 不同工艺得到的晶体的双晶摇摆曲线 (a) 陶瓷作籽晶；(b) 单晶作籽晶，未采用缩颈工艺；(c) 单晶作籽晶，采用缩颈工艺

$$\rho = (W_d^2 / 4.35) / \bar{b}^2 \quad \text{公式 (3-2)}$$

式中, $\bar{b}$ 是位错的柏氏矢量。当位错密度在 10^4 - 10^6cm^{-2} 范围内时, 对应于 $W_d=10$ - $35''$ 。 W_d 表示由其它因素 (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。由此可见, 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少。

衍射峰的位置与理论衍射角之间的偏离则是由晶体内的结构缺陷引起的。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, 因此引起布喇格角的变化。布喇格定律的表达式为:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{公式 (3-3)}$$

当 X 射线的波长不变时, 对上式进行微分, 可得到下式:

$$\Delta d \sin \theta + d \cos \theta \cdot \Delta \theta = 0 \quad \text{公式 (3-4)}$$

由此可得:

$$\Delta \theta = -\tan \theta \cdot \frac{\Delta d}{d} \quad \text{公式 (3-5)}$$

可见, 当晶体中某一区域内反射面面间距 d 发生了 Δd 变化时, 布喇格角 θ 也相应发生 $\Delta \theta$ 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, 晶格发生畸变, 晶面间距发生变化, 引起了布喇格角即 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衍射角度的不同, 从而造成了两个衍射峰。

由上述分析可知, 图 3-8 (a) 所代表的利用陶瓷做籽晶生长得到的 β - Ga_2O_3 晶体晶片存在着较大的位错密度和残余应力, 结构缺陷较多, 并且孪晶现象严重。图 3-8 (b) 所代表的用单晶做籽晶生长得到的 β - Ga_2O_3 晶体晶片仍然存在残余应力、结构缺陷和孪晶, 但晶片的质量较 (a) 有了极大的提高。为了提高 β - Ga_2O_3 晶体的质量, 我们在生长过程中引入了缩颈工艺, 得到的 β - Ga_2O_3 单晶质量有了进一步的提高, 图 3-8 (c) 即代表工艺改进后所生长得到的 β - Ga_2O_3 晶体的摇摆曲线。图 3-8 (c) 所代表的晶片位错密度低, 残余应力小, 而且不存在小角度晶界和孪晶, 但仍然有结构缺陷存在, 晶体的生长工艺仍需要进一步改进提高。我们

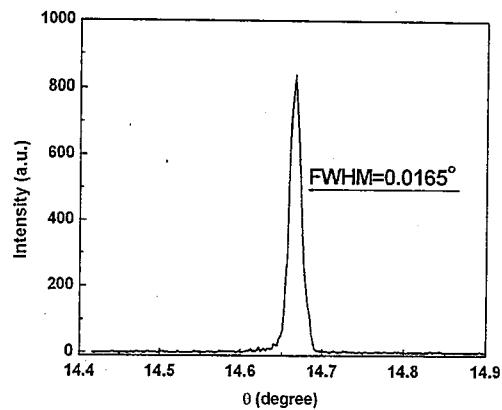


图 3-9 退火处理后晶体的双晶摇摆曲线

将图 3-8 (c) 中晶片在 800℃, 高温退火处理 2 小时, 退火后的晶片摇摆曲线如图 3-9 所示。

从图中可以看出经过退火处理之后, 晶体的质量有了很大的提高, 半高全宽 (FWHM) 比图 3-8 (c) 中的数值减小了很多, 从 112.5 弧秒 (0.0311 度) 变为 59.5 弧秒 (0.0165 度), 远远小于文献中报道的数值 (如图 3-10 所示), 并且双晶摇摆曲线的对称性也好了很多, 这表明高温退火处理能够极大地改善 β -Ga₂O₃ 晶体的结晶质量。这是因为在浮区法生长单晶的过程中, 浮区炉内的加热方式为点加热, 浮区炉内的温度梯度很大, 生长得到的单晶不可避免的存在热应力和由此而形成的结构缺陷, 在经过高温退火处理之后, 热应力得到释放, 结构缺陷也部分改善, 晶体质量得到了提高。

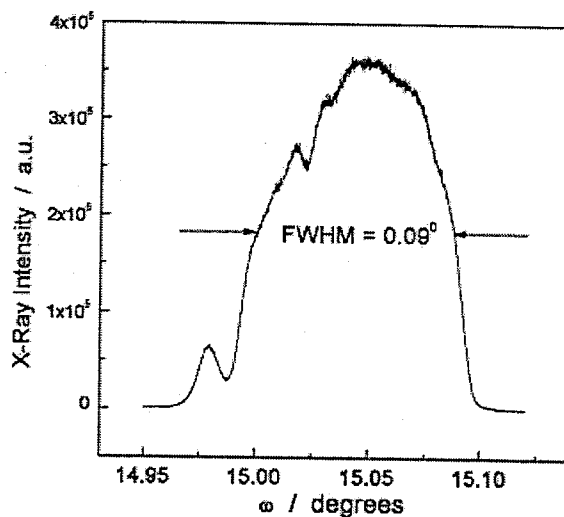


图 3-10 文献报道的 β -Ga₂O₃ 晶体的摇摆曲线

3.2.3 晶体缺陷观察

我们利用光学显微镜观察了 β -Ga₂O₃ 晶体中的缺陷, 在晶体中常常会有条状或坑状缺陷。图 3-11 是 β -Ga₂O₃ 晶体中条纹状缺陷的显微照片, 这种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。

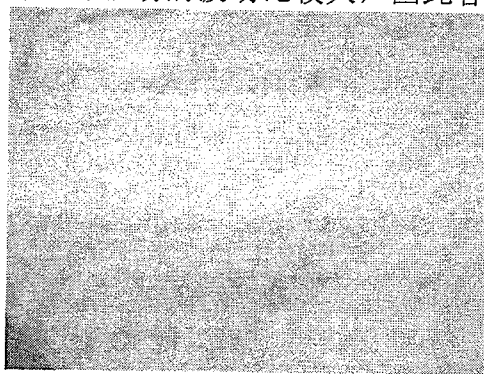


图 3-11 β -Ga₂O₃ 晶体中的条纹状缺陷 图 3-12 β -Ga₂O₃ 晶体中的坑状缺陷

在晶体的中心部分常常可以观察到如图 3-12 所示的小坑, 这些小坑实际上是一个个包裹气体的小泡在经过抛光后显露出的形貌。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。

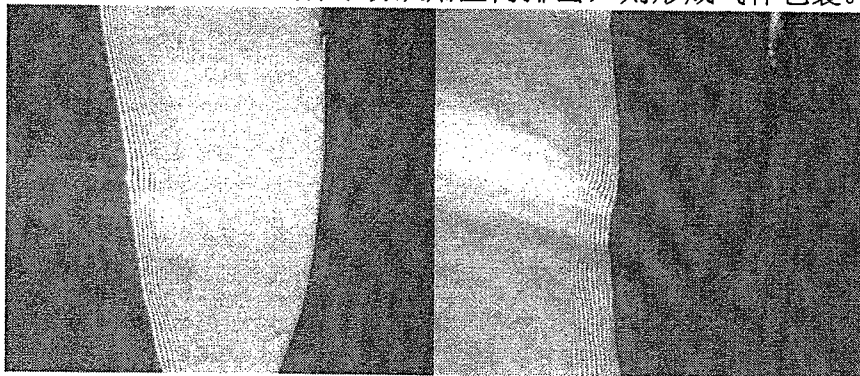


图 3-13 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中不同偏光角度下的孪晶照片

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体较难生长的一个原因是极易产生孪晶，在我们的样品中也观察到了孪晶现象，如图 3-13 所示，这是在不同偏光角度下的孪晶照片。合理地调整浮区法生长的各个参数，如料棒转速、生长速率、加热功率等，可以得到质量较好的单晶体，图 3-14 是质量较好的晶片在偏光镜下的照片，从照片上我们可以看到平行的干涉条纹，说明该晶体质量较好，没有因缺陷而产生的应力，热应力也很小。



图 3-14 质量较好的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的偏光照片

3.3 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶光学性能

3.3.1 吸收光谱

室温下用 V-570 UV/VIS/NIR 型分光光度计对无色 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶晶片的近紫外到红外波段进行了吸收光谱测试，结果见图 3-15。从图中可以观察到 $\beta\text{-}$

Ga₂O₃ 单晶从红外到可见光区域直至 260 nm 附近吸收系数都很小, 因此它对紫外光的透过波长可以达到 260 nm, 比 ZnO、SiC 等其他的透明导电材料的可透过波长小得多, 是目前所知道的紫外透过波长最短的材料, 这一特性使 β -Ga₂O₃ 单晶在用作 GaN 薄膜衬底时, 可以全部透过 GaN 发出的光, 而不会像 SiC 衬底那样发生部分的吸收。 β -Ga₂O₃ 单晶的室温吸收光谱主要是由一个位于 260 nm 的强吸收带和两个分别位于 270 nm 和 300 nm 的吸收肩组成, 在图 3-15 的局部放大图上可以清楚地观察到这两个吸收肩。位于 260 nm 的这种强吸收带, 是明显的价带到导带之间的跃迁引起的吸收, 因而可以断定 β -Ga₂O₃ 单晶的吸收截止边即为 260 nm, 这与理论数据 260 nm (4.8 eV) 基本一致。 β -Ga₂O₃ 在 270 nm 处的吸收肩的来源, 还没有一个统一的解释^{[62][117]}, Tippins 认为这种吸收属于晶体本征吸收, 而非杂质或缺陷的吸收: 在扭曲的四面体中 Ga³⁺ 被 O²⁻ 包围, Ga³⁺ 与最近邻的 O²⁻ 的距离因 O²⁻ 在四面体中所处的位置不同而不同, 因此产生了不同的吸收, 在吸收边上产生了吸收肩。Villora 的研究结果表明, 270 nm 吸收肩属于晶体的本征吸收, 但在电子在从价带到导带的跃迁过程中, 受到了 Ga 空位对导带微扰的影响。对于位于 300 nm 处的吸收肩, 我们认为是属于缺陷能级的吸收, 在 β -Ga₂O₃ 晶体中由于在生长过程会发生如下反应:

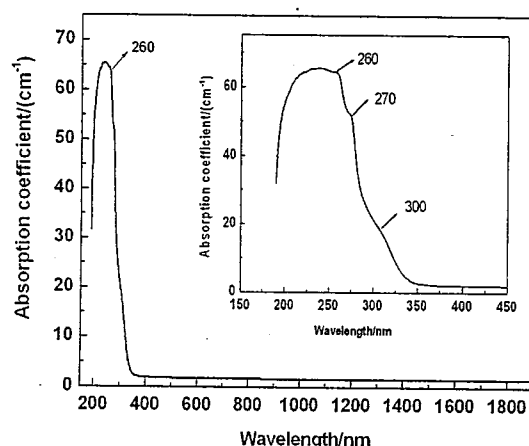
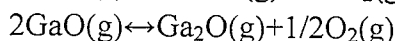


图 3-15 室温下无色 β -Ga₂O₃ 单晶的吸收光谱,

插图 为吸收光谱紫外部分的放大图



方程 (3-1)



方程 (3-2)

因此在 β -Ga₂O₃ 晶体中, 由于 Ga₂O 的挥发而存在 $V_{\text{O}}^{\times}$ 和 $V_{\text{Ga}}^{\times}$ 缺陷, $V_{\text{O}}^{\times}$ 和 $V_{\text{Ga}}^{\times}$ 可以发生电离形成 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 和 $V_{\text{Ga}}^{\bullet\bullet}$ 缺陷。在 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 和 $V_{\text{Ga}}^{\bullet\bullet}$ 密集的地方, $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 会和 $V_{\text{Ga}}^{\bullet\bullet}$ 结合成 $(V_{\text{Ga}}, V_{\text{O}})^{\bullet}$ 。可知在 β -Ga₂O₃ 晶体中同时存在 $V_{\text{O}}^{\times}$ 、 $V_{\text{Ga}}^{\times}$ 、 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 、 $V_{\text{Ga}}^{\bullet\bullet}$ 和 $(V_{\text{Ga}}, V_{\text{O}})^{\bullet}$ 。

V_O)'多种缺陷。Vasil'tsiv 认为受主应该是由镓-氧构成的缺陷对(V_{Ga} , V_O)'组成, β -Ga₂O₃ 晶体中存在这种缺陷的可能性要比仅存在高电荷 Ga 空位缺陷的可能性大得多^[118]。300 nm 处的吸收肩可以归因于缺陷对(V_{Ga} , V_O)'的吸收。

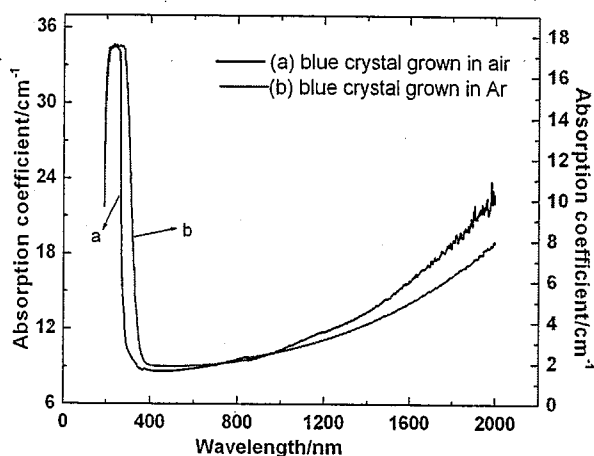


图 3-16 室温下(a)空气中生长(b)Ar 中生长的淡蓝色 β -Ga₂O₃ 单晶的吸收光谱

室温下对淡蓝色 β -Ga₂O₃ 单晶的吸收光谱的测试结果如图 3-16 所示。可以发现与无色晶体吸收光谱最大的不同, 就在于淡蓝色的晶体在红外有明显的吸收, 这种吸收是由于 Ga₂O₃ 在生长过程中, 会如方程 (3-1)、(3-2) 形式的挥发, 产生氧空位。氧空位带来的自由电子的吸收引起 β -Ga₂O₃ 单晶在红外的吸收, 也使晶体略带蓝色, 这与 E.G. Villora^[76]、Naoyuki Ueda^[78]等人报道的在 N₂ + O₂ 中生长的观察结果一致。

图 3-17 比较了生长条件对 β -Ga₂O₃ 单晶的吸收光谱的影响, 我们可以看到, 除了图 3-16 所示的红外吸收有所不同之外, 在吸收截止边处也有很大的不同, 在空气中生长的无色单晶的吸收截止边在 260 nm 附近, 在 Ar 中生长得到的淡蓝色单晶的吸收截止边移向短波长方向, 而在空气中生长得到的淡蓝色单晶的吸收截止边还要向短波方向移动, 这说明生长条件可以影响 β -Ga₂O₃ 单晶吸收截止边的位置, 即可以通过改变生长条件来改变晶体的禁带宽度。仔细对比这三种条件下生长的单晶体的颜色差别可以发现, Ar 中生长的单晶体的颜色比空气中生长的淡蓝色单晶体的颜色要淡, 而蓝色越淡表明氧空位浓度越低, 这就说明 β -Ga₂O₃ 单晶的吸收截止边与氧空位浓度有关, 氧空位浓度越大, 吸收截止边越向短波方向移动。

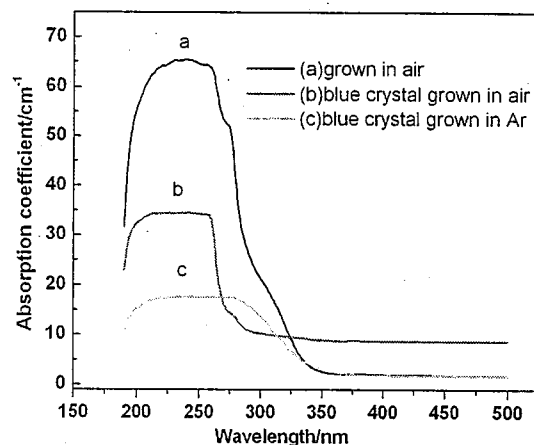


图 3-17 室温下各种条件下生长得到的 β -Ga₂O₃ 单晶的吸收光谱

3.3.2 退火对吸收光谱的影响

我们将在空气中生长的淡蓝色的 β -Ga₂O₃ 单晶在空气中进行了退火处理，退火温度为 1000℃，退火时间为 32 小时。在经过退火处理后，晶片的颜色变浅。同一晶片在退火处理前后吸收光谱的比较如图 3-18 所示。在图中我们可以看到在经过退火处理后，晶体在红外光区域的吸收减小，这是因为在经过高温空气退火处理后，空气中的氧气进入到晶体中，使晶体内的氧空位减少，自由载流子的浓度也随之减少，因此红外吸收减小。

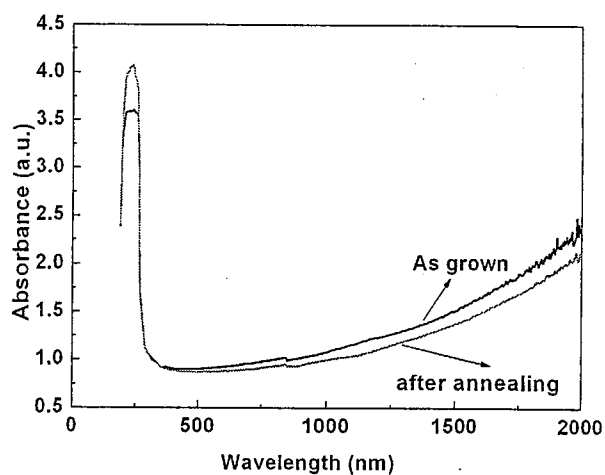


图 3-18 淡蓝色晶体在空气中退火处理前后的吸收光谱图

我们将在空气中生长的无色透明晶片在 Ar 气氛下进行退火，退火温度为 600℃，退火时间为 2 小时。

β -Ga₂O₃ 晶体经过 Ar 退火后，无色的晶体变为淡蓝色。原因是在 Ar 气氛下退火时， β -Ga₂O₃ 晶体会以方程 (3-1) 和方程 (3-2) 的方式挥发在 β -Ga₂O₃ 晶体中产生了氧离子空位 $V_{O}^{\bullet\bullet}$ ，带来了自由

电子，自由电子在红外区域的等离子吸收使 β -Ga₂O₃ 晶体从无色变为淡蓝色^[65]。图 3-

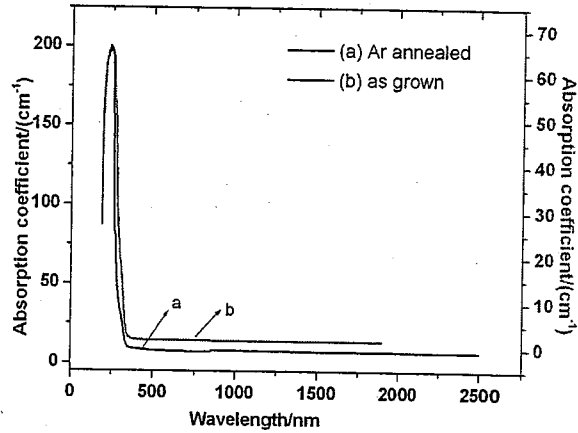


图 3-19 β -Ga₂O₃ 单晶在 Ar 气氛下退火处理前后的吸收光谱

28 是 β -Ga₂O₃ 单晶在 Ar 气氛下退火处理前后的吸收光谱。在本实验中，虽然可以用肉眼看到晶体颜色的细微变化，但没有表现在吸收谱上，这可能与样品过薄，自由电子浓度少有关。Ar 退火后吸收曲线与退火前比较整体形状上基本没有变化，仍然是一个位于 260 nm 处的吸收峰和位于 270 nm 和 300 nm 两个吸收肩。但可以看到在经过 Ar 退火处理之后，吸收截止边向短波方向移动，同上面所述的关于生长条件对能带的影响一致，Ar 退火后吸收截止边的移动也是因为氧空位浓度增加所引起的

3.3.3 荧光光谱

利用日本 JASCO 公司生产的 FP-6500/6600 Spectrofluorometer 光谱仪，以 150 W 的 Xe 灯为激发光源激发得到 β -Ga₂O₃ 单晶的荧光光谱。图 3-20 是利用 254 nm 的激发波长激发得到的室温下 β -Ga₂O₃ 晶体荧光光谱。

图 3-20 中可以观察到 I、II、III、IV 和 V 五个发射带，分别位于 ~300 nm、395 nm、471 nm、559 nm 和 692 nm。其中 II、III 和 IV 属于紫外、蓝光和绿光激发带，是 β -Ga₂O₃ 晶体的特征激发峰，很多文献均有报道^{[70][77][117]}，但相对文献中报道的数据，本实验得到的这三个发光谱带均向红外方向移动 30~40 nm。对中紫外区的发射带 I 和红光区的发射带 V 的未见有报道。

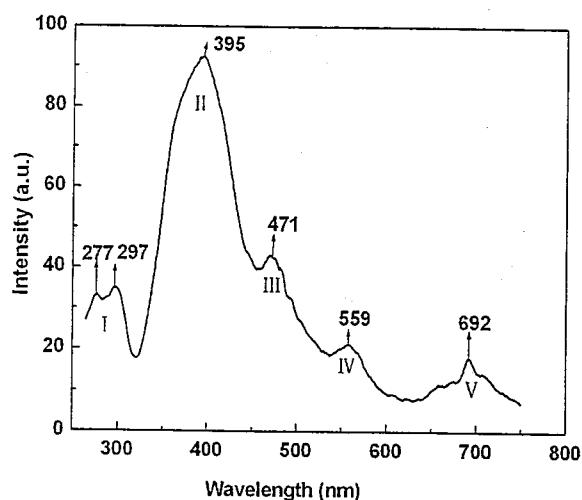


图 3-20 β -Ga₂O₃ 晶体在室温下的发射光谱
(激发波长 254nm)

对于蓝光发射, 通常认为是由于靠近导带的受主缺陷被激发而产生^[117], 或是由于施主中的电子与受主中的空穴通过隧穿效应而复合发光^[69]。紫外光和绿光的来源仍然还存在争论, 紫外光的发射被认为与晶体的生长过程和杂质的浓度无关, 是由于自陷态的激子复合这一本征跃迁所引起的发光^[62]。对于绿光的来源, 以前一直没有一个满意的解释。但 Villora 在经过比较多种条件下生长的 β -Ga₂O₃ 单晶在各种激发波长下的发光实验结果后, 得出结论却与上述论点不同: 他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。而紫外和蓝光因为随退火条件的改变而改变, 被认为是与缺陷有关的发射。

我们首先分析中紫外区的发射带 I 和红光区的发射带 V 的来源, 然后对蓝光和绿光的来源作简单的分析。

图 3-21 是 β -Ga₂O₃ 单晶荧光谱 II、III 发光带高斯拟合曲线结果, 拟合所得到的曲线与原曲线基本符合, 三个拟合得到的高斯峰 a、b 和 c 分别位于: 357nm、395 nm、476 nm, 其半高宽分别为 27.6 nm、59.6 nm、48.9 nm。从图中可以清楚地看到 395 nm 的发射峰主要是蓝光发射为主, 紫外光的比例很

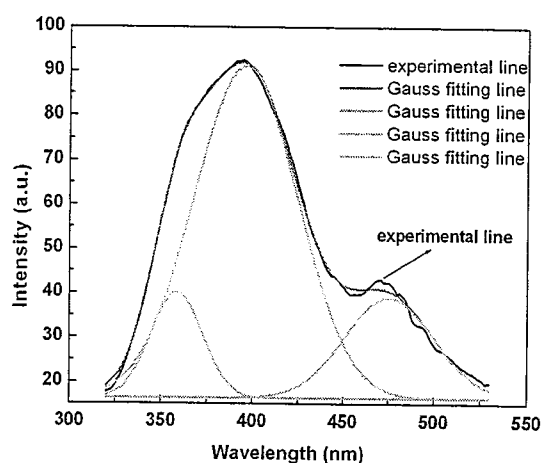


图 3-21 β -Ga₂O₃ 单晶荧光谱 II、III 发光带高斯拟合曲线结果

小。在图 3-20 的激发光谱中，我们还观察到比紫外发射带 II 波长更短的发射带 I，对于紫外光的来源，可以利用 Binet 的能级量子阱模型来给出解释[70]，他在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的低温吸收光谱上观察到了具有一定规律的小吸收峰，他认为这是因为受主缺陷在能级内形成了量子阱结构，这种量子阱的存在与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中存在氧空位形成的施主簇有关，在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中，氧空位形成施主簇，而受主离子则被定域在簇与簇之间的微小的区域内（如图 3-22 所示）。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的这种特殊的微观结构导致晶体能级内存在量子阱结构（如图 3-23 所示）[70]。

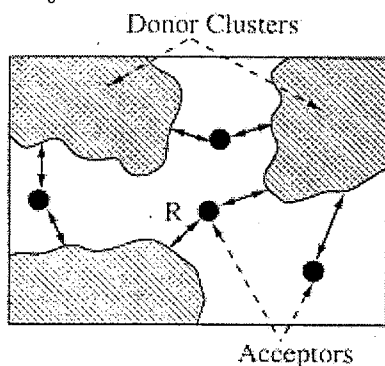


图 3-22 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中施主簇模型^[69]

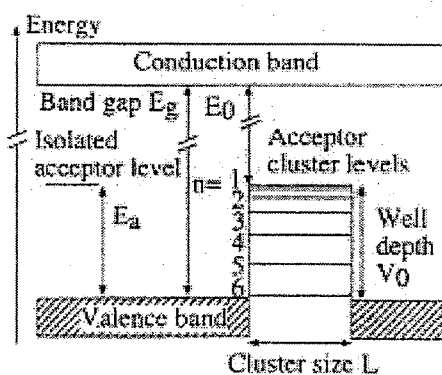


图 3-23 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体能级中的量子阱模型^[70]

我们在此基础上对发射带 I 和 II 中紫外光发射的来源作初步解释：当电子与处于不同能量受主量子阱中的空穴复合时，会发出不同能量的紫外光，紫外发射带应该由不同的发射峰组成，但由于热宽化作用，部分紫外发射峰会重合。我们对发射带 I 做了高斯拟合，结果如图 3-24 所示。在图 3-24 中，原始曲线可较好地高斯拟合为两条曲线，这表明该曲线是由于导带电子落入不同的量子阱中与空穴复合发光。可见紫外光的来源不是本征发射而是与空位缺陷有关的电子-空穴复合发光。在前面的分析中我们知道在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中受主能级主要是由 $(V_{Ga}, V_O)'$

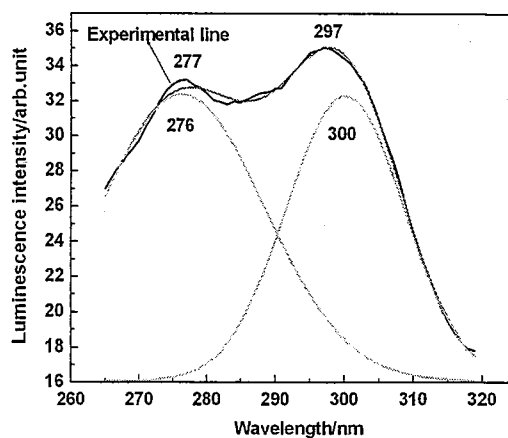


图 3-24 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶荧光谱 I 发光带高斯拟合曲线结果

缺陷对构成, 因此, β -Ga₂O₃ 晶体的紫外光应来源于导带中的电子跃迁到 (V_{Ga} , V_O)' 缺陷对所形成的受主能级量子阱中, 与空穴复合发光。

图 3-25 是 β -Ga₂O₃ 单晶荧光谱 I 紫外发光带的激发和发射光谱, 发射曲线用 254 nm 激发波长激发得到; 激发曲线用 297 nm 发射波长激发得到。从图中可以观察到激发曲线上有两个激发峰分别位于 252 nm 和 272 nm, 并与发射峰有部分的重合。

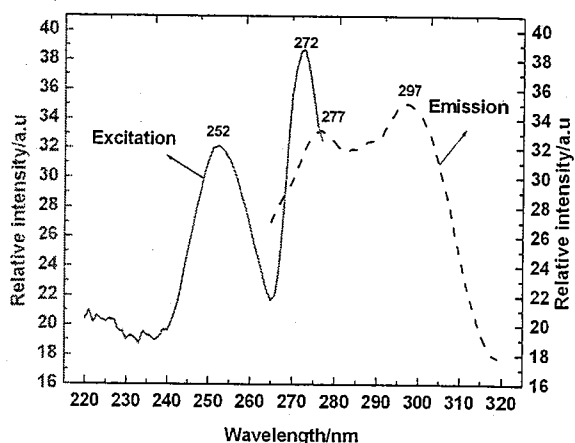


图 3-25 β -Ga₂O₃ 单晶荧光谱 I 发光带的激发和发射光谱 (对发射曲线, 激发波长为 254 nm, 对激发曲线, 发射波长为 297 nm)

β -Ga₂O₃ 单晶发红色荧光, 以前未见报道, 下面对它的来源做初步的分析。图 3-26 是 β -Ga₂O₃ 单晶荧光谱中发射带 V 红光发光带的激发和发射光谱, 发射曲线用 254 nm 激发波长激发得到; 激发曲线用 692 nm 发射波长激发得到。在图中可以观察到明显的 Stokes 位移, Stokes 位移表明在发光过程中发生了强的电子-声子耦合, 强的电子-声子耦合说明电子-空穴的复合, 是定域态的^[69]。因此, 我们认为 β -Ga₂O₃ 单晶中的红光发射是电子在比较接近的施主能级和受主能级间跃迁, 并有大量的声子参与的施主-受主对复合发光。

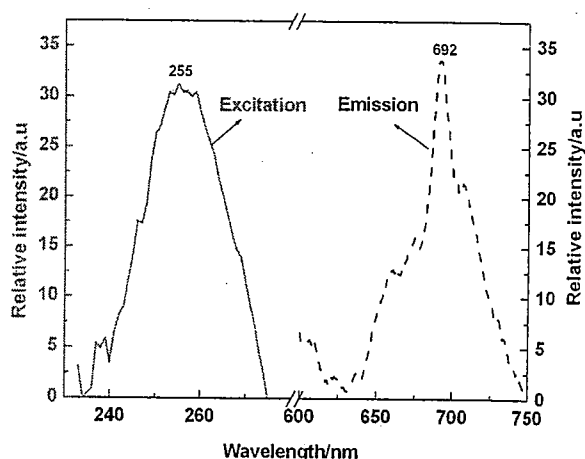


图 3-26 β -Ga₂O₃ 单晶荧光谱 V 发光带的激发和发射光谱 (对发射曲线, 激发波长为 254 nm, 对激发曲线, 发射波长为 692 nm)

3.3.4 退火对荧光光谱的影响

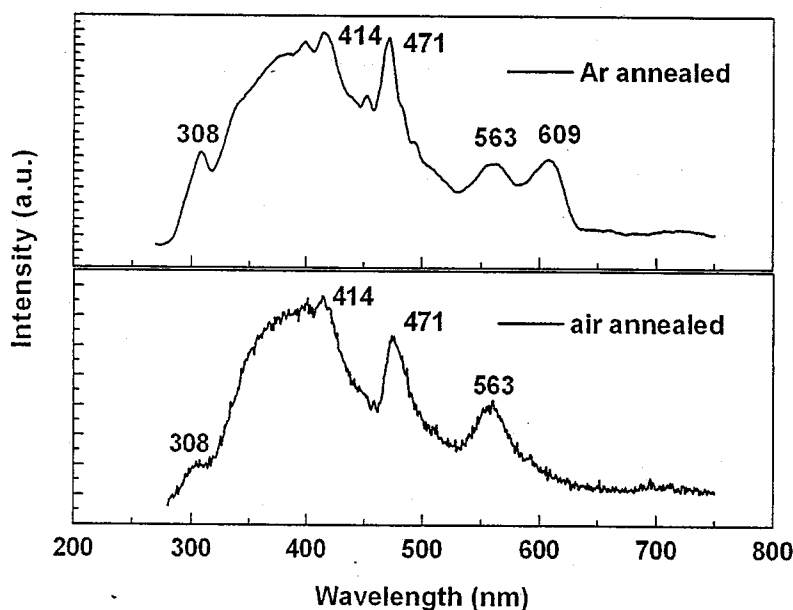


图 3-27 β - Ga_2O_3 晶体退火前后的荧光发射光谱（激发波长为 254 nm）

图 3-27 是 β - Ga_2O_3 晶体在分别经过空气和 Ar 气氛退火后的荧光发射光谱，所用的激发波长均为 254 nm。从图 3-27 中可以清楚地看到，在经过退火处理之后， β - Ga_2O_3 晶体的荧光谱发生了一些明显的变化：在经过退火处理后，发光谱线的主发光峰发生红移，蓝光和绿光发射峰明显增强，但红光发射变得相对较弱。

由前面的分析可知，395 nm 发射带是由紫外和蓝光组成的，此发射带的红移及 471 nm 蓝光发射带的相对增强均表明在经过退火处理后， β - Ga_2O_3 晶体的蓝光发射得到了增强。这一现象也充分说明 β - Ga_2O_3 晶体中蓝光是来源于施主-受主对通过隧道效应的复合发光。在退火处理后，氧空位浓度增加，则施主-受主对浓度也增加，复合发光的几率增大，所以在退火后的发射谱上蓝光发射得到加强，这也表明蓝光的确与氧空位有关，是施主-受主对的复合发光。 β - Ga_2O_3 晶体的绿光发射强度经过退火处理而增加，这说明绿光也是与氧空位有关而并不属于本征发射。由于在 Ar 气退火处理后，绿光出现双发射峰，这说明绿光的发射不止是一个缺陷能级，而应该是性质类似并相距很近的两个或几个缺陷能级。如 1.3.1 节所述，由于在 β - Ga_2O_3 晶体中，O 原子因为占据的格位不同而有所不同，也因此而形成了不同的氧空位 $\text{V}_{\text{OI}}^{\times}$ 、 $\text{V}_{\text{OII}}^{\times}$ 、 $\text{V}_{\text{OIII}}^{\times}$ 。因为氧空位在三个格位的形成能不同^[83]：6.3 eV，5.3 eV，4.0 eV， $\text{V}_{\text{OI}}^{\times}$ 因为形成能高，不

易存在, 因此可以断定绿光发射只与 $V_{\text{OH}}^{\times}$ 、 $V_{\text{OH}}^{\times}$ 缺陷能级有关, 属于电子从施主到价带的跃迁发射。

3.3.5 上转换发光效应

红外到可见或紫外波段频率上转换荧光由于上转换效率高、简单易行在众多领域有着广泛应用和存在着极大的发展潜力。如上转换荧光在红外泵浦可见激光、光功率限制、显示、红外量子计数、三维光刻微制造、光力学治疗和三维荧光成像等领域都具有重要的应用价值^{[119]~[125]}。对有机材料而言, 纳秒 (10^{-9} 秒) 或皮秒 (10^{-12} 秒) 激光泵浦产生的多光子吸收非线性效应是一种有效的上转换机制。然而, 实验表明纳秒和皮秒激光泵浦源在一些无机固体材料中不能诱发有效的非线性效应, 难以产生有效的上转换荧光。最近, 运用钛宝石激光晶体和啁啾脉冲放大技术的超快飞秒 (10^{-15} 秒) 高峰值功率激光系统得到很好发展, 现在被广泛地用来研究各种物理化学现象及其机制^{[126][127]}。值得注意的是: 飞秒激光与无机和有机材料作用的主要过程就是多光子吸收, 多光子吸收示意图如图 3-28 所示。多光子吸收会诱导非常有意义的现象, 如多光子还原, 多光子光存储和三维微制造等。特别, 飞秒激光诱导的有效多光子吸收在无机固体材料中可能成为一种非常有效的上转换机制, 这种机制的应用将使一些以前不可能实现上转换发光的材料现在成为可能。因此, 飞秒激光泵浦多光子吸收无疑成为一个非常值得关注的上转换发光机制。

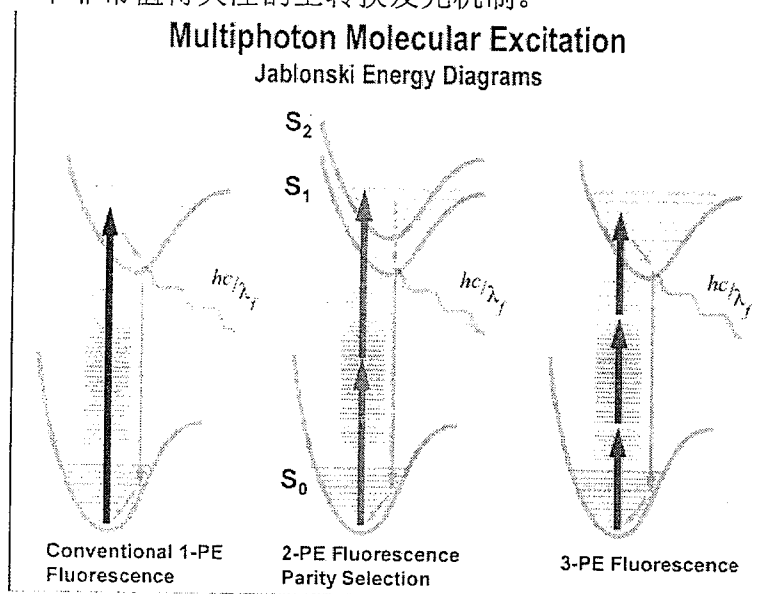


图 3-28 多光子激发示意图

对于多光子吸收在光学固体中的实际应用, 晶体材料由于其有序的晶格结构和激活离子在晶体中的优异光谱性能成为上转换材料理想选择。与有机上转换材料相比, 晶体材料具有极好的光稳定性和极其丰富的可选择波长。在

$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Ce、 Gd_2SiO_5 : Ce、 YVO_4 及蓝宝石晶体中均观察到了飞秒激光诱导的上转换现象^[128]。

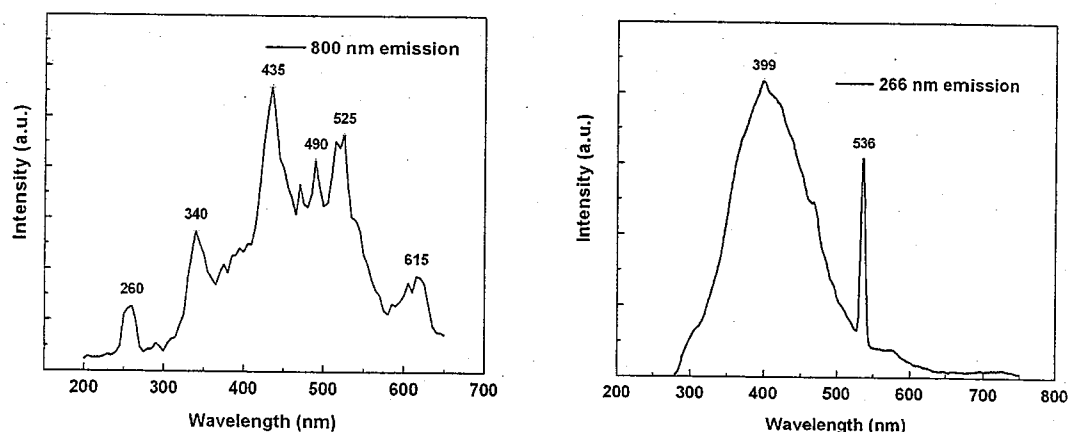


图 3-29 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶在 800 nm 飞秒激光和 267 nm 氙灯单色光激发下的发射光谱

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶在飞秒激光作用下的上转换现象，以前未见报道，我们利用飞秒激光对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的上转换现象进行了初步研究，图 3-29 即是经过飞秒激光作用下得到的发光谱，这说明 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶在飞秒激光的作用下可以发生上转换现象。由于在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的吸收光谱（如图 3-15~图 3-17）上没有观察到位于 800 nm 处的吸收，因此可知在 800 nm 飞秒激光的作用下 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶发生了多光子吸收现象。是否是三光子吸收？在图 3-31 中我们可以看到，在 800 nm 飞秒激光和 266 nm 氙灯单色光激发下的发射光谱并不完全一致，根据多光子过程的理论，泵浦功率和荧光密度的关系可以用功率定律来描述^[129]，

$$I \propto P^n$$

这里， I 是上转换荧光的积分密度， P 是泵浦激光的平均功率， n 为光子数。光子的数量需要满足 n 个光子数的能量等于或者超过激发态需要的激发能。但经过测试 800 nm 飞秒激光激发下晶体上转换荧光发射密度与入射激光功率的关系，我们却不能得到三光子吸收关系。因此，还无法确定 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶在飞秒激光诱导下发生上转换发光的具体机理。

3.4 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的电学性质

在前边的介绍中我们知道 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶本质上是绝缘体，但是当改变生长气氛，使其在还原性气氛下生长时， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶体内会因为 Ga_2O 的挥发而产生氧空位，正是由于氧空位的存在，使 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶从绝缘体转变为宽禁带半导体。由此可见生长条件决定着 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的电学性质。并且通过前面对吸收光谱的分析可以知道，只有在红外存在吸收的单晶样品中才有自由载流子的

存在, 即只有淡蓝色的样品才有导电的可能。我们经过多次试验, 成功的生长得到了淡蓝色的单晶如图 3-5, 虽然在 Ar 中和空气中生长得到的 β -Ga₂O₃ 单晶均为淡蓝色, 吸收谱的红外区域也都存在吸收, 但是, 在电阻率测量中我们发现只有在空气中生长的淡蓝色的单晶才有较低的电阻率, 而在 Ar 中得到的淡蓝色晶体样品的电阻率太高, 已经超出了仪器的测量范围。因此我们只针对在空气中生长得到的淡蓝色的单晶, 利用范德堡法测试了室温下的电阻率, 其结果如图 3-30、图 3-31 所示。

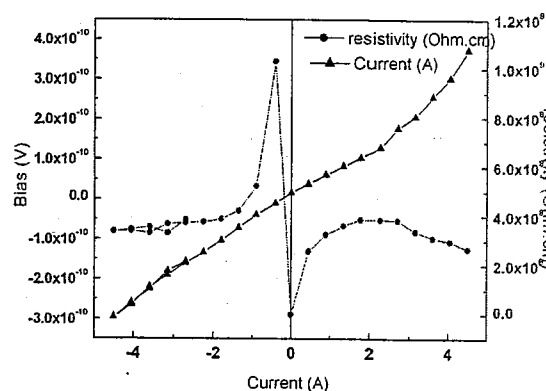
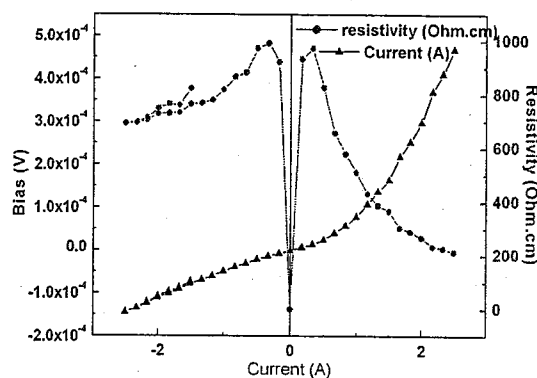


图 3-30 β -Ga₂O₃ 单晶 b 方向电压-电流曲线与电阻率-电流曲线

图 3-31 β -Ga₂O₃ 单晶 c 方向电压-电流曲线与电阻率-电流曲线

从图中可以看到 β -Ga₂O₃ 单晶的电阻率具有明显的各向异性: b 方向的电阻率在 $200 \sim 1000 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, 而 c 方向的电阻率却高达 $2 \times 10^8 \sim 6 \times 10^8 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, 我们也测试了 a 方向的电阻率为 $6.6 \times 10^9 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ 。 β -Ga₂O₃ 单晶电导率的各向异性现象 Naoyuki Ueda 也有报道, 他观察到 β -Ga₂O₃ 单晶的 b 向电导率为 $38 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而 c 方向电导率为 $2.238 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 β -Ga₂O₃ 单晶电导率的这种各向异性的性质主要与它的结构特性有关, 因为在 β -Ga₂O₃ 单晶在 b 向上存在一个有利于自由电子移动的由镓氧八面体组成的“金红石带”因此 b 方向上的电导率明显的高于其他方向。

同时高温退火实验的结果也证实 β -Ga₂O₃ 单晶的本征导电确实是由氧空位所引起的。

无色透明 β -Ga₂O₃ 晶片在经过 Ar 气氛退火处理后, β -Ga₂O₃ 晶片在缺氧环境下产生氧空位, 氧空位带来的自由电子的红外吸收使晶片由无色变为淡蓝色, 虽然经过 Ar 气氛退火没有实现晶片由绝缘体向半导体转变, 但颜色的改变足以说明氧空位是带来自由电子的主要原因。而对空气中生长的淡蓝色晶片的退火实验则进一步证实了该观点: 淡蓝色的晶片在空气中经过高温退火处理后, 颜色变浅, 这是因为在退火过程中空气中的氧进入晶体内部, 使晶体内部的氧空位减少, 相应的自由载流子的浓度也减少, 对红外的吸收随之减小, 使晶片颜色变浅, 退火后的电阻率测试表明电阻率已经超出了测量范围。这两种晶片

的退火过程相当于氧空位产生和消失的两个逆过程，充分说明 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的本征导电性是因为晶体内氧空位所带来的自由电子导电。

3.5 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的热膨胀

我们利用德国 Netzsch 公司生产的 DIL 402PC 型热膨胀仪，选取了 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 方向测试了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的热膨胀率，样品尺寸为 $3 \times 3 \times 30 \text{ mm}^3$ ，测试温度从 20 K 到 500 K。

图 3-32 表示的是 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体在 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 两个方向上的热膨胀与温度之间的关系。从图中可见 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的热膨胀与温度基本可以形成线性关系，但是在 300 K 附近有一个微小的拐点。从图 3-32 中热膨胀与温度的关系可以计算出热膨胀系数与温度的关系，结果见图 3-33，从图中可知 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体 $\langle 001 \rangle$ 方向的热膨胀系数比 $\langle 100 \rangle$ 方向的热膨胀系数大。室温条件下， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体 $\langle 001 \rangle$ 方向的热膨胀系数为 $5.86 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ， $\langle 100 \rangle$ 方向的热膨胀系数为 $4.56 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。相对于蓝宝石的热膨胀系数（a 向 $7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 c 向 $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ） $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体与 GaN（a 向 $5.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 c 向 $3.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ）的热失配率要比蓝宝石小得多。另外从图中还可以观察到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的热膨胀系数在 300 K 附近有一个明显的下降峰，因为浮区炉的聚焦区域小、温度高，料棒熔融时间很短暂。而 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的结晶温度高，导热系数很大，生长界面附近的热辐射也很强，所以造成结晶界面的纵向温度梯度非常大，这给晶体带来了很大的热应力，同时这也是晶体中很多缺陷形成的直接原因。因此我们认为这个明显的变化是由于应力和缺陷所造成的，在低温时，应力释放和缺陷移动很小，所以曲线还比较

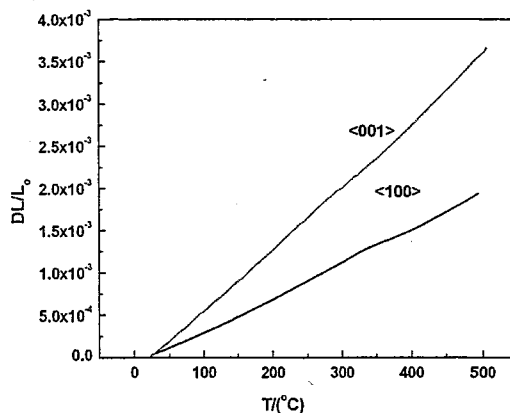


图 3-32 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体热膨胀与温度的关系

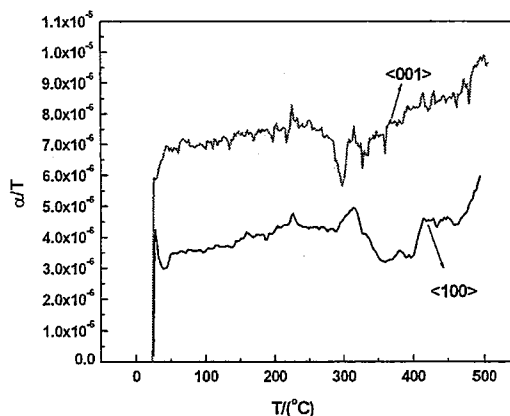


图 3-33 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体热膨胀系数与温度的关系

多。另外从图中还可以观察到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的热膨胀系数在 300 K 附近有一个明显的下降峰，因为浮区炉的聚焦区域小、温度高，料棒熔融时间很短暂。而 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的结晶温度高，导热系数很大，生长界面附近的热辐射也很强，所以造成结晶界面的纵向温度梯度非常大，这给晶体带来了很大的热应力，同时这也是晶体中很多缺陷形成的直接原因。因此我们认为这个明显的变化是由于应力和缺陷所造成的，在低温时，应力释放和缺陷移动很小，所以曲线还比较

平坦, 当达到室温后, 应力的释放和缺陷移动影响了晶体的热膨胀系数。因此我们对样品进行了退火处理, 退火后的测试结果如图 3-34 和图 3-35 所示。

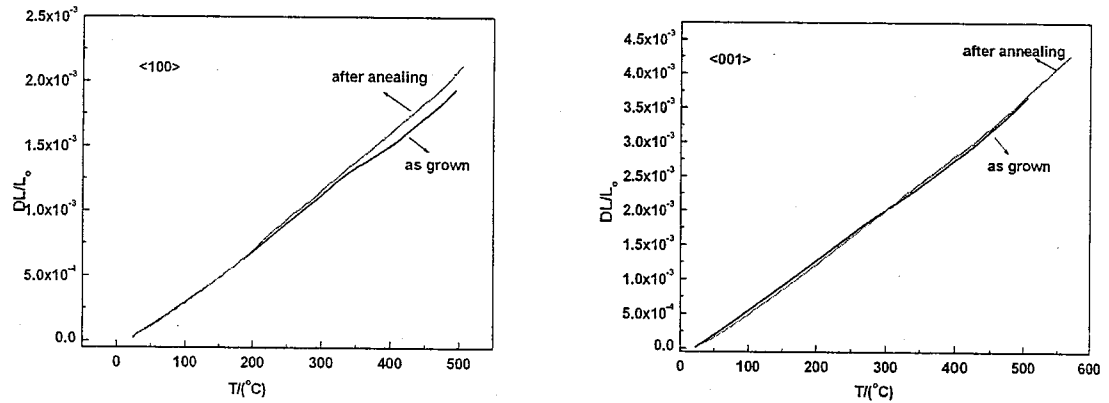


图 3-34 β -Ga₂O₃ 晶体热膨胀在退火前后的变化

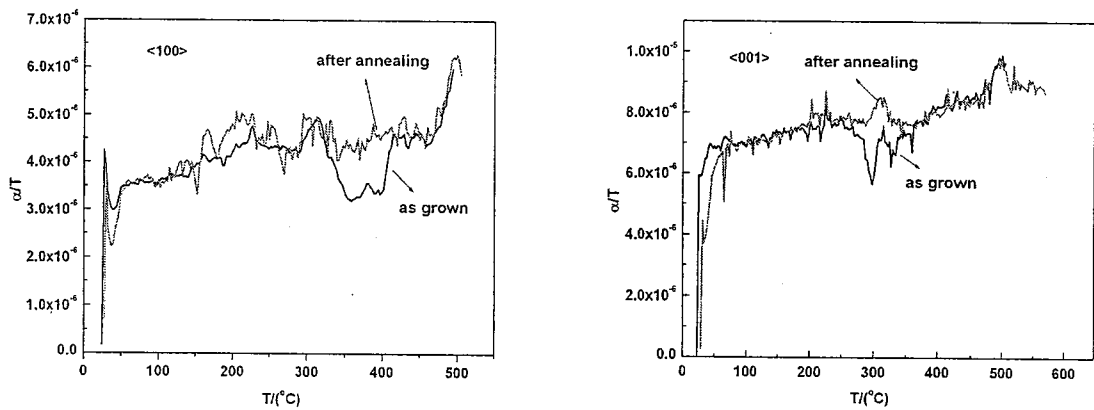


图 3-35 β -Ga₂O₃ 晶体热膨胀系数在退火前后的变化

图 3-34 表示的是 β -Ga₂O₃ 晶体热膨胀在退火前后的变化。从图中可见, 在经过退火处理之后, 无论是<100>方向还是<001>方向热膨胀对温度的曲线都变得更线性化, 这说明晶体的热膨胀有所改善, 这在图 3-35 的 β -Ga₂O₃ 晶体热膨胀系数在退火前后的变化曲线中可以得到证明。从图 3-35 中可以观察到<100>和<001>方向上, 退火前 300 K 附近的峰在退火处理之后明显变小, 但还没有完全变得平坦。这一现象说明晶体在退火处理之后应力充分得到释放, 因此在室温时热膨胀的变化较小, 但没有完全消失, 因为退火无法消除晶体中的缺陷。

3.6 β -Ga₂O₃ 单晶掺杂及性能研究

对 β -Ga₂O₃ 晶体的掺杂研究主要集中在两个方面：提高 β -Ga₂O₃ 晶体的电导率；研究掺杂后 β -Ga₂O₃ 晶体的发光效应，制备荧光衬底。

基于这两方面的考虑，我们对 β -Ga₂O₃ 晶体的掺杂稀土离子、过渡金属离子及四价金属离子的性能改变进行了研究。

为提高 β -Ga₂O₃ 晶体的导电性，我们选择四价金属离子进行掺杂实验，在 β -Ga₂O₃ 晶体中我们曾掺入了不同浓度的四价离子包括 Ge⁴⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Sn⁴⁺，但将 Ge⁴⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺ 离子掺入 β -Ga₂O₃ 晶体后没有观察到明显的电导率的变化。只有 Sn⁴⁺ 掺入后，可以观察到电导率的明显变化，这是因为 Sn⁴⁺ 的离子半径与 Ga³⁺ 的离子半径相近，容易取代 Ga³⁺ 进入晶格。

为研究离子掺杂 β -Ga₂O₃ 晶体的发光，我们选择了两类离子：稀土离子和过渡金属离子。在稀土离子的掺杂实验中，曾将 Ce⁴⁺，Dy⁴⁺，Eu³⁺ 等稀土离子的氧化物与 Ga₂O₃ 粉体充分混合制成料棒，但是生长得到的单晶在吸收光谱上没有稀土离子的吸收峰，发射光谱上也仅观察到 β -Ga₂O₃ 晶体的发光而没有稀土离子的特征发光，这说明稀土离子不易掺入 β -Ga₂O₃ 晶体。因此我们选择过渡金属离子 Cr³⁺ 进行实验，实验表明过渡金属离子可以有效地掺入 β -Ga₂O₃ 晶体。

下面我们将对 β -Ga₂O₃ 晶体的离子掺杂做一详细的研究分析。

3.6.1 β -Ga₂O₃: Sn 单晶的生长及性能研究

3.6.1.1 β -Ga₂O₃: Sn 单晶的生长

称量含 5 mol% SnO₂ 的 Ga₂O₃ 和含 10 mol% SnO₂ 的 Ga₂O₃ 原料分别混合均匀后，按 3.1.1 中的制备方法制备成原料棒，按 3.1.2 中的生长工艺即可生长得到如图 3-36 所示的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶。

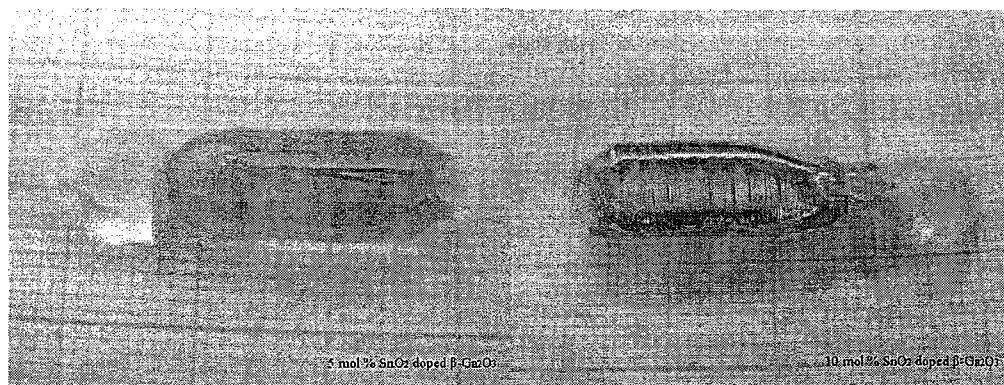


图 3-36 不同浓度 Sn⁴⁺ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶照片

在图 3-36 所示的照片上可以看到, 浓度掺杂不同, β -Ga₂O₃: Sn 单晶的颜色也不同: 5 mol% SnO₂ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶呈浅蓝色, 而 10 mol% SnO₂ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶为深蓝色, 即晶体的颜色随 Sn⁴⁺ 离子浓度的增加而加深。 β -Ga₂O₃: Sn 单晶的这种颜色来源于自由载流子在红外部分的吸收^[64]。

据 Orita 报道, 在制备 Sn⁴⁺ 离子掺杂的 β -Ga₂O₃ 薄膜时, 即使 Sn⁴⁺ 离子浓度为百分之几, 在制备温度高于 435 °C 的条件下, 都会发生相变^[129]。为确定所得到的晶体中是否含有其它杂相, 我们对两种晶体样品均作了粉末 XRD 物相分析。

图 3-37 即是不同浓度 Sn⁴⁺ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶的粉末衍射图, 为了能够更好的鉴别, 在下方加上了标准卡片 (JCPDF#41-1103) 的图谱。从图中可以看到, 所测得的每一个衍射峰都可以指标化, 均属于 β -Ga₂O₃ 的单斜晶系, C2/m 空间群, 而没有其它相的衍射峰存在, 这表明我们生长得到的是 β 相的 Ga₂O₃: Sn 单晶。

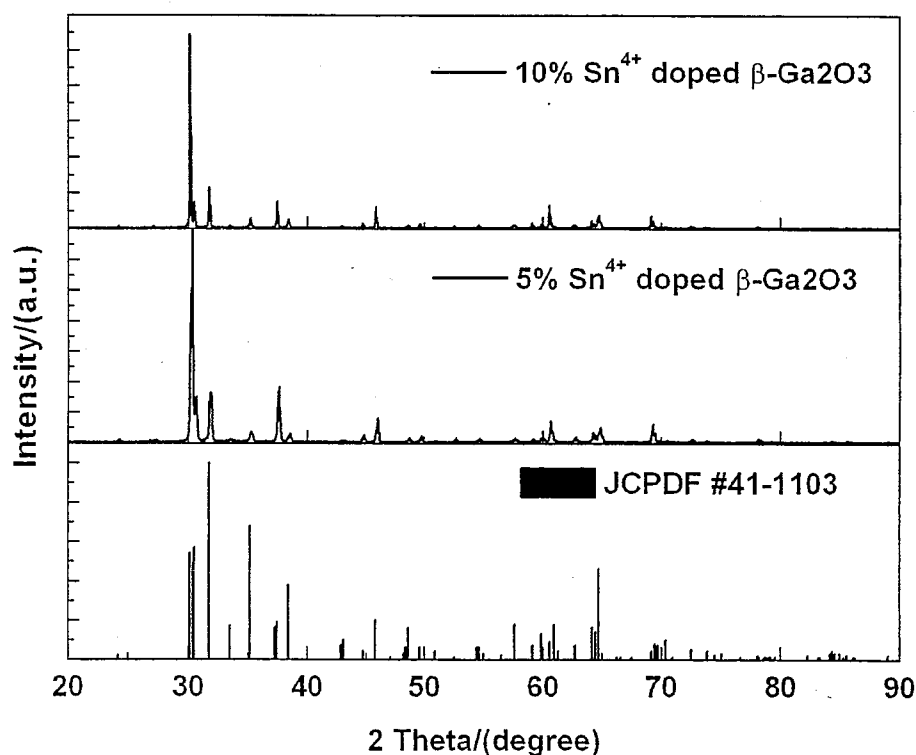


图 3-37 不同浓度 Sn⁴⁺ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶的粉末衍射图

为了得到晶体中 Sn⁴⁺ 离子的实际浓度, 我们利用 X 射线荧光光谱 (XRF) 分析了 Ga₂O₃: Sn 晶体中 Sn⁴⁺ 离子的浓度, 在分析过程中还运用未掺杂单晶片、10 mol% 和 5 mol% 掺杂的剩余原料粉末作标准来保证结果的可靠性。XRF 的分

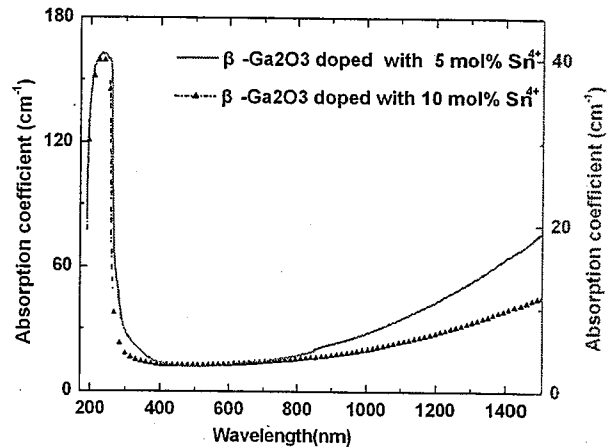
析结果表明,在原料浓度为 10 mol%和 5 mol%的 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 晶体中 Sn^{4+} 离子的实际浓度很低,仅分别为 0.092 mol%和 0.089 mol%。这表明在生长过程中进入晶体的 Sn^{4+} 离子很少,这与 N.Ueda 等人的报道一致,他们在 3 mol% Sn 掺杂的 Ga_2O_3 单晶中,利用电子探针微区分析的方法测得 Sn^{4+} 离子的浓度也仅为 0.05 mol% [78]。

我们将所得到的两种晶体样品在空气中进行退火处理,退火温度为 1000°C ,退火时间为 36 小时。在经过退火处理之后,两种样品的颜色均发生了变化,从淡蓝色和深蓝色都变成了无色的晶片。

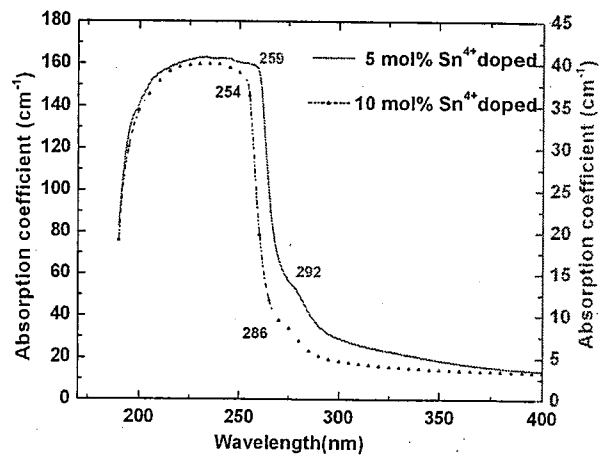
3.6.1.2 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 单晶 的吸收光谱

图 3-38 表示的是不同浓度 Sn^{4+} 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 单晶的吸收光谱,为了能清楚地表现出区别,我们

将 (a) 图局部放大表示为 (b)。从图中可知 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 单晶的吸收与纯的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶 (图 3-15) 的吸收类似,均在紫外波段存在一个强的吸收峰,这一吸收峰应该归属于价带-导带之间的带间吸收,吸收截止边位于 260 nm 附近。但 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 单晶在吸收边上只观察到一个吸收肩,这与纯 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的吸收有所不同,这表明 Sn^{4+} 掺杂后使 Ga 空位对导带的微扰减弱,因而使 270 nm 附近的吸收肩消失。另外,在图 3-38 (a) 上可以看到明显的对红外吸收,这种红外吸收来源于自由载流子的吸收,说明在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 单晶中存在自由载流



(a)



(b)

图 3-38 不同浓度 Sn^{4+} 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 单晶的吸收光谱 ((b) 图为 (a) 图的局部放大)

子。不同浓度 Sn^{4+} 掺杂的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶的红外吸收系数不同, 表明晶体中自由载流子的浓度不同, 这也使晶体带上不同深浅的蓝色。同时, 不同 Sn^{4+} 掺杂浓度也影响了 β -Ga₂O₃ 单晶的吸收截止边的位置, 从图 3-38 (b) 可以观察到 10 mol% 的 Ga₂O₃: Sn 单晶体吸收截止边相对 5 mol% 的 Ga₂O₃: Sn 单晶体吸收截止边向短波长方向移动, 说明 Ga₂O₃: Sn 单晶体吸收截止边随 Sn^{4+} 掺杂浓度的增加而向短波长方向移动。

我们还测试了经过高温退火处理的 β -Ga₂O₃: Sn 晶体的吸收光谱, 图 3-39 即是在退火处理前后 β -Ga₂O₃: Sn 晶体吸收光谱比较图。从图 3-39 中可以看出无论是 5 mol%, 还是 10 mol% Sn^{4+} 掺杂的 Ga₂O₃: Sn 单晶体, 在经过退火处理后, 红外波段的吸收均显示减小, 这说明在经过退火处理后, Ga₂O₃: Sn 单晶体中自由载流子浓度减小, 因此对红外的吸收也减弱, 这与观察到的颜色变化一致。

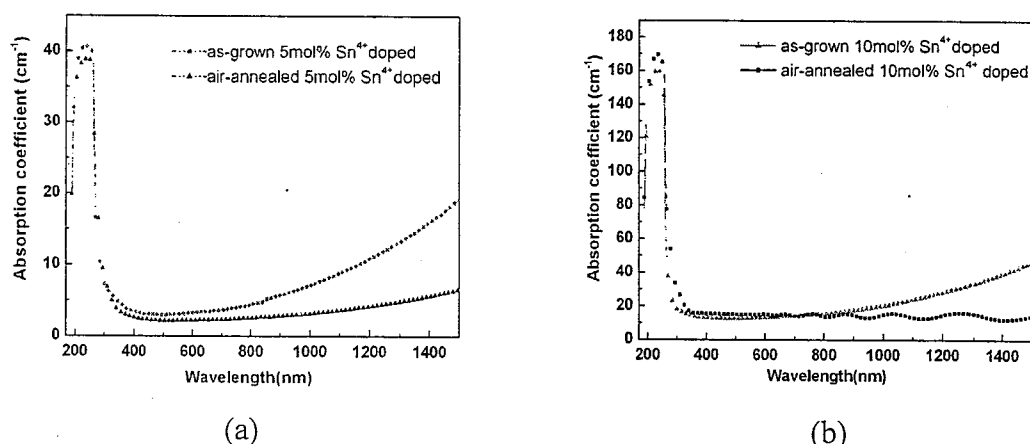


图 3-39 β -Ga₂O₃: Sn 晶体在退火处理前后的吸收光谱

(a) 5 mol% Sn^{4+} 掺杂的 Ga₂O₃: Sn 单晶体;

(b) 10 mol% Sn^{4+} 掺杂的 Ga₂O₃: Sn 单晶体

3.6.1.3 β -Ga₂O₃: Sn 单晶的荧光光谱

根据吸收光谱, 我们选择了 254 nm 作为激发波长, 研究了不同浓度 Sn^{4+} 掺杂的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶的荧光光谱, 结果如图 3-40 所示。从图中可见, β -Ga₂O₃: Sn 单晶主要发射峰位于紫外和蓝光区域, 与纯 β -Ga₂O₃ 单晶的荧光谱 (见图 3-20) 不同, β -Ga₂O₃: Sn 单晶只有一个明显发射峰, 而不是五个。这说明 Sn^{4+} 掺杂抑制了 β -Ga₂O₃ 的绿光和红光发射。比较这两个不同 Sn^{4+} 浓度的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶的荧光光谱可以发现 Sn^{4+} 浓度为 10 mol% 的荧光发射峰比 5 mol% 的荧光发射峰向短波长方向移动了约 20 nm, 在 3.3.2 一节中, 我们知道该处的发射峰是由紫外发射和蓝光发射组成, 该发射峰的位置随 Sn^{4+} 浓度增加而向短波长移

动, 说明 Sn^{4+} 浓度增加后对蓝光发射也有抑制作用。因此可以得出这样的结论: Sn^{4+} 离子掺杂后以间接增强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, 当浓度增大时, 可以使其它缺陷的发光发生淬灭现象。

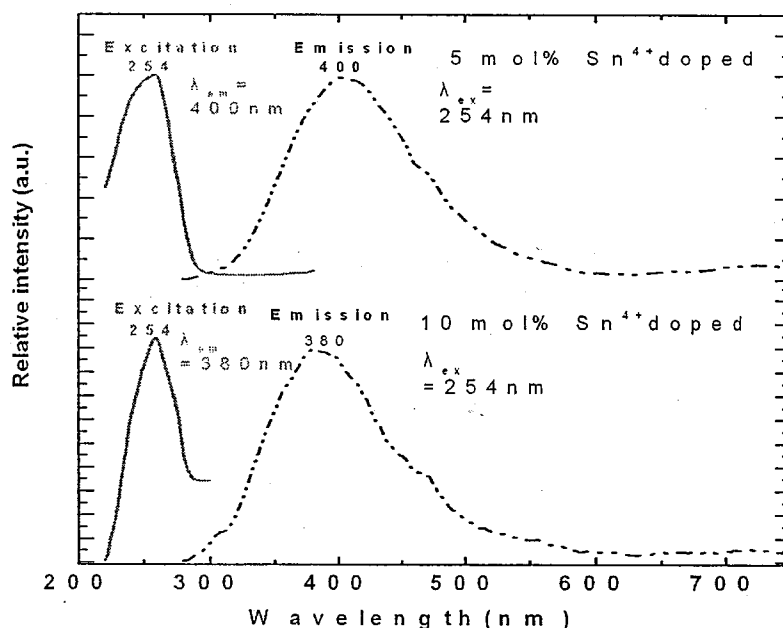


图 3-40 不同浓度 Sn^{4+} 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ 单晶的荧光光谱

我们还对退火后的样品测试了荧光光谱, 得到的结果如图 3-41 所示。在图 3-41 中 5 mol% Sn^{4+} 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ 单晶体高温退火后的荧光发射谱与纯 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶体的发射相似, 可以观察到蓝光和绿光发射。在图 3-41 中 10 mol% Sn^{4+} 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ 单晶体高温退火后的荧光发射谱上则还是只能观察到一个发射峰, 但位置相对于未退火前向长波长移动, 与 5 mol% Sn^{4+} 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ 单晶体的荧光发射谱相似。这些现象说明在经过高温退火处理之后, Sn 缺陷浓度减小, 因此对其它缺陷的发光的抑制作用减弱。

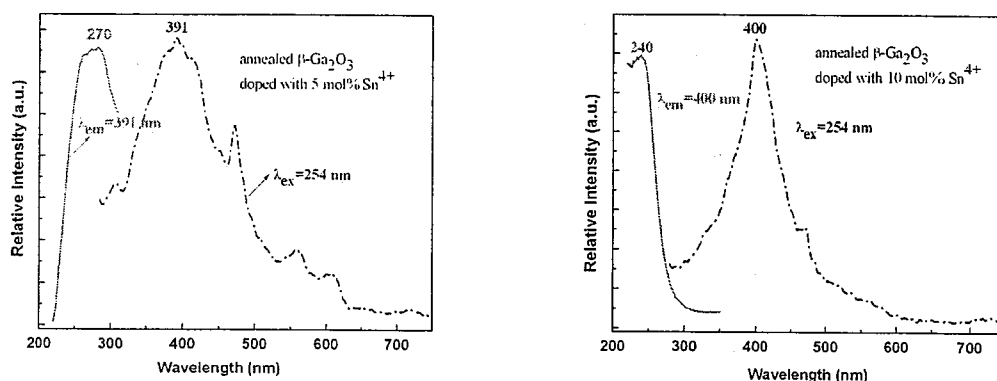


图 3-41 不同浓度 Sn^{4+} 掺杂的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶退火后的荧光光谱。

3.6.1.4 Sn^{4+} 掺杂对 β -Ga₂O₃ 单晶电阻率的影响

通过对 β -Ga₂O₃: Sn 单晶的吸收光谱的分析我们知道, 在 β -Ga₂O₃: Sn 单晶内存在自由载流子, 因此 β -Ga₂O₃: Sn 单晶应该具有导电的可能。我们利用范德堡法测定了在 200 K~300 K 温度间不同浓度 Sn^{4+} 掺杂 β -Ga₂O₃: Sn 单晶的电阻率与温度的曲线, 结果如图 3-42 所示。

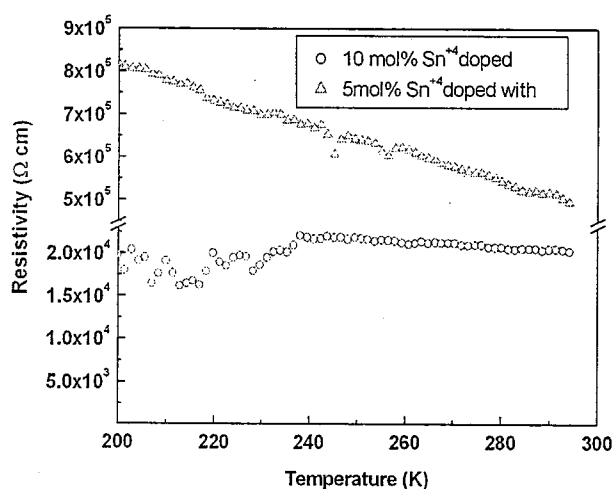


图 3-42 不同浓度 Sn^{4+} 掺杂的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶电阻率对温度的曲线

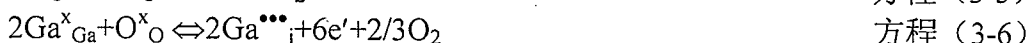
从图中可以看到, β -Ga₂O₃: Sn 单晶的电阻率随 Sn^{4+} 的掺杂浓度的增加而减小, 表明 Sn^{4+} 的掺杂能够提高 β -Ga₂O₃: Sn 单晶的电导率, 虽然我们的测试结果在 $10^4 \sim 10^5 \Omega \text{ cm}$ 比报道的结果^[78]要大得多, 但是, 在同样的生长条件下得到的

纯 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的电阻率却大得超出了仪器的测试范围，这也说明 Sn^{4+} 掺杂能够提高 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的电导率。

当 Sn 离子掺入 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体后，将占据 Ga 的格位，可用下列的方程表示：



因为在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中，不容易形成间隙氧离子 $\text{O}_{\text{i}}^{\prime\prime}$ ，根据方程 (3-3) 可以认定 Sn^{4+} 掺杂带来的电导率是由于 Ga 离子空位 $\text{V}_{\text{Ga}}^{\prime\prime\prime}$ 的出现。 $\text{V}_{\text{Ga}}^{\prime\prime\prime}$ 使氧空位 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ 浓度和间隙镓离子 $\text{Ga}_{\text{i}}^{\prime\prime\prime}$ 浓度较小，而这将使下列方程向右移动：



从而增加了自由载流子的浓度，增强了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的导电性。

3.6.2 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Cr 单晶的生长及性能研究

3.6.2.1 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Cr 单晶的生长

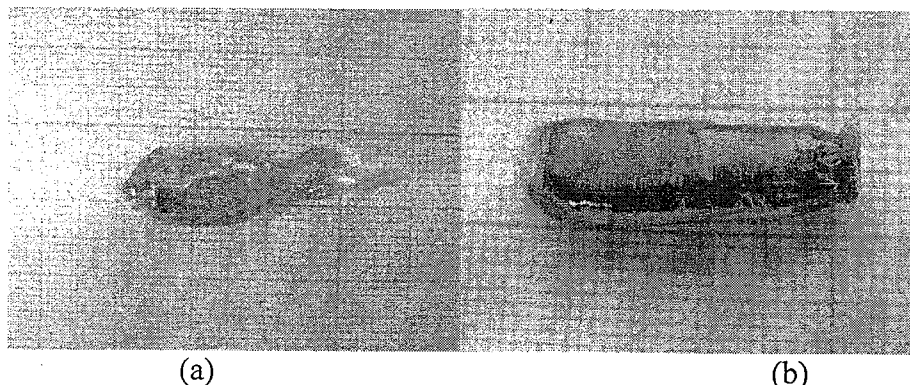


图 3-43 不同浓度 Cr^{3+} 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Cr 单晶照片
(a) 0.1 mol% Cr_2O_3 掺杂 (b) 0.5 mol% Cr_2O_3 掺杂

称量含 0.1 mol% Cr_2O_3 的 Ga_2O_3 和含 0.5 mol% Cr_2O_3 的 Ga_2O_3 原料分别混合均匀后，按 3.1.1 中的制备方法制备成原料棒，按 3.1.2 中的生长工艺即可生长得到如图 3-43 所示的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Cr 单晶。

在图 3-43 所示的照片上可以看到 Cr^{3+} 掺杂浓度不同 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Cr 单晶颜色也不同：0.1 mol% Cr_2O_3 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Cr 单晶呈浅绿色，而 0.5 mol% Cr_2O_3 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Cr 单晶为深绿色，即晶体的颜色随 Cr^{3+} 离子浓度的增加而加深。为确定所得到的晶体中是否含有其它杂相，我们对 0.1 mol% Cr_2O_3 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Cr 晶体样品均作了粉末 XRD 物相分析。图 3-44 是 0.1 mol% Cr_2O_3 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Cr 单晶的粉末衍射图。

从图中可以看到, 所测得的每一个衍射峰都可以指标化, 都能与标准卡片 (JCPDF#41-1103) 相对应, 均属于 β -Ga₂O₃ 的单斜晶系, C2/m 空间群, 而没有其它相的衍射峰存在, 这表明我们生长得到的是 β 相的 Ga₂O₃: Cr 单晶。

我们将所得到的两种晶体样品在空气中进行退火处理, 退火温度为 1000℃, 退火时间为 72 小时。在经过退火处理之后, 两种晶体样品的颜色均没有明显的变化。

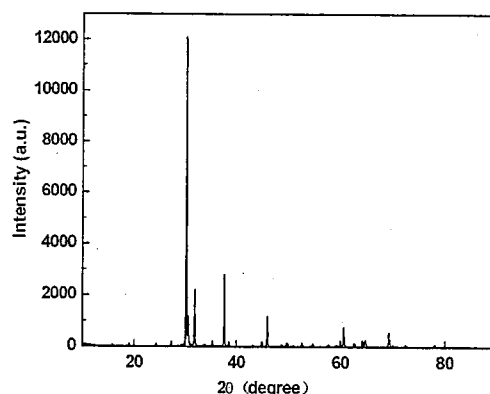


图 3-44 0.1 mol% Cr₂O₃ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Cr 单晶的粉末衍射图

3.6.2.2 β -Ga₂O₃: Cr 单晶的吸收光谱

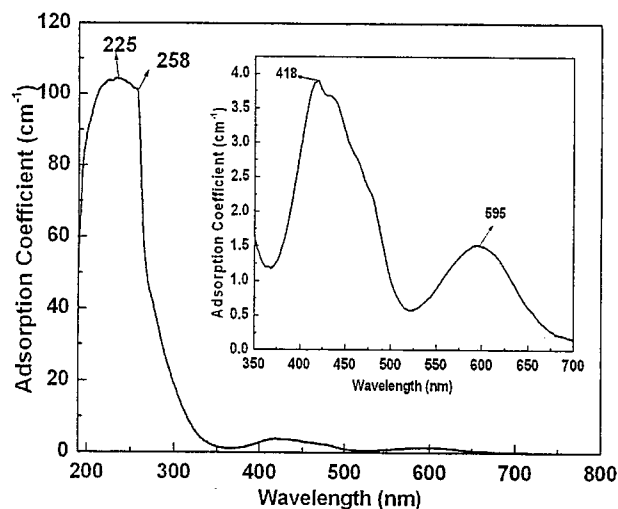


图 3-45 0.1 mol% Cr₂O₃ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Cr 单晶的吸收光谱图

我们测试了 β -Ga₂O₃: Cr 单晶的吸收光谱, 图 3-45 为 0.1 mol% Cr₂O₃ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Cr 单晶体在 200~800 nm 之间的吸收光谱。从图 3-45 中可以看到存在三个吸收带, 中心波长分别位于: 225 nm、418 nm 和 595 nm。从前面的分析我

们知道位于 225 nm 的吸收带属于价带—导带吸收, 由于在纯 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的吸收谱(如图 3-15 所示)上观察不到中心波长位于 418 nm 和 595 nm 的吸收带, 以此可以断定这两个吸收带是来源于 Cr^{3+} 的吸收, 418 nm (23923 cm^{-1}) 处的吸收对应于 Cr^{3+} 离子 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 的跃迁, 而 595 nm (16807 cm^{-1}) 处的吸收则对应于 Cr^{3+} 离子 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 跃迁引起的。这与 D. Vivien 所观察的结果基本符合^[131]。但没有观察到由 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{E}$ 跃迁引起的 690 nm 附近的吸收。

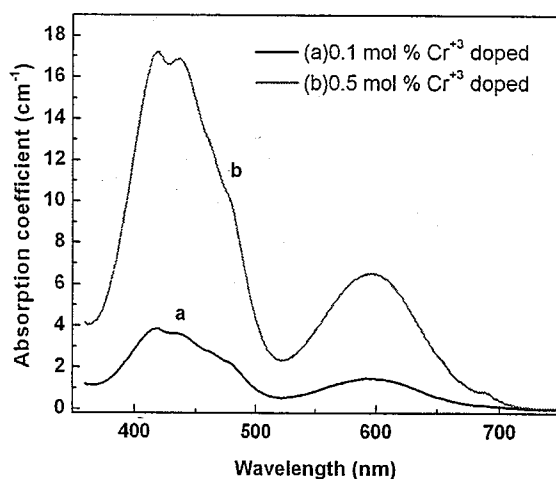


图 3-46 不同浓度 Cr_2O_3 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ 单晶的吸收光谱图

在增加 Cr^{3+} 离子的掺杂浓度后, 晶体的吸收系数显著增大, 如图 3-46 所示, 说明晶体的吸收系数随晶体中的 Cr^{3+} 离子浓度的增加而增大, 这也是引起晶体颜色变化的原因。

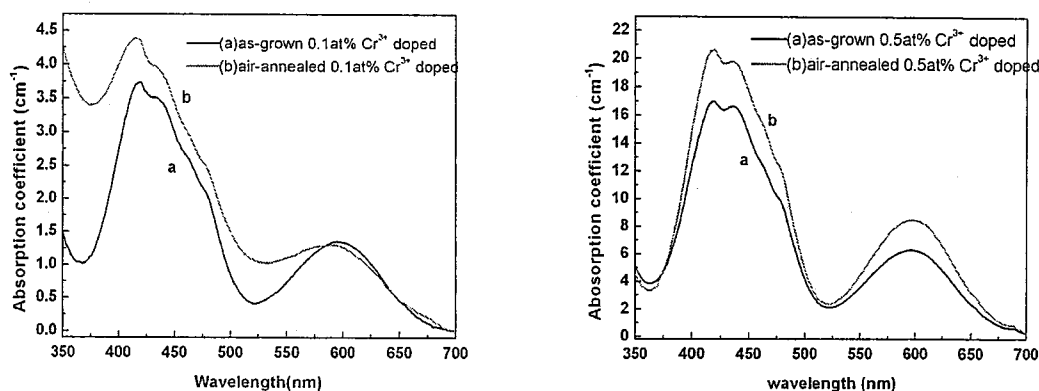


图 3-47 不同浓度 Cr_2O_3 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ 单晶退火前后吸收光谱比较图

我们还测试了退火处理后的 β -Ga₂O₃: Cr 单晶的吸收系数, 得到的结果如图 3-47 所示。从图中可以看到, 在经过退火处理之后, 两种掺杂浓度的晶体的吸收系数都有提高, 并且掺杂浓度为 0.5 mol% 的 β -Ga₂O₃: Cr 单晶的吸收系数比掺杂浓度为 0.1 mol% 的 β -Ga₂O₃: Cr 单晶的吸收系数增大得多。

3.6.2.3 β -Ga₂O₃: Cr 单晶的荧光光谱

我们用 254 nm 激发波长激发 0.1 mol% Cr₂O₃ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Cr 晶体样品, 得到了如图 3-48 所示的结果。在图 3-48 (a) 上, 我们可以看到 0.1 mol% Cr₂O₃ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Cr 晶体在退火处理前的发光, 与纯 β -Ga₂O₃ 晶体的荧光发射谱 (见图 3-20) 几乎没什么差别, 这说明 β -Ga₂O₃: Cr 晶体中的 Cr³⁺ 离子在退火前对晶体的发光没有贡献。在经过退火处理之后, 在图 3-48 (b) 上, 可以明显的观察到与图 (a) 的不同, 即位于 691 nm 处的发射增强。这一发射应该归属于 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 的跃迁发射, 也是 Cr³⁺ 离子的特征发射峰。由于 254 nm 的吸收是属于 β -Ga₂O₃ 晶体的价带-导带间吸收, 因此退火后 691 nm 处的发射加强说明 β -Ga₂O₃ 晶体在吸收了 254 nm 的光子能量后, 不仅用于本身发光, 并且能够传递给 Cr³⁺ 离子激发其发光。

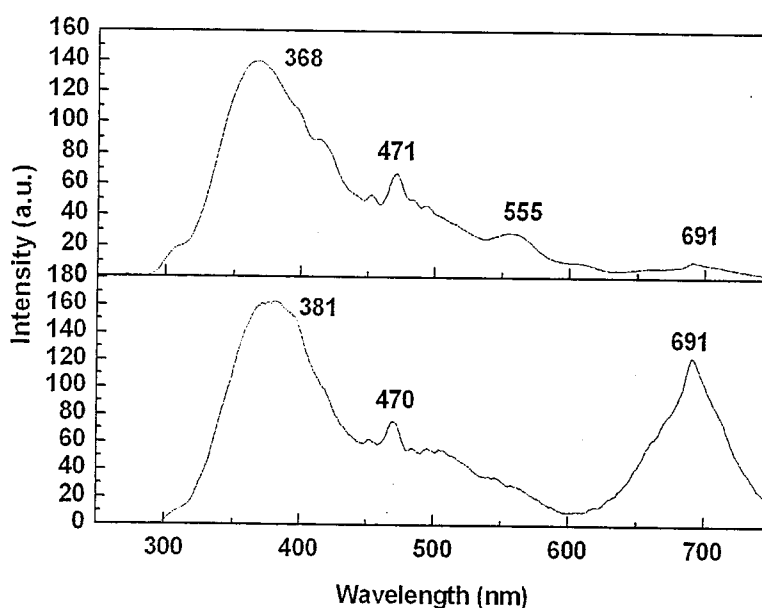


图 3-48 0.1 mol% Cr₂O₃ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Cr 晶体在退火前后的
荧光光谱 (激发波长 254 nm), (a)未退火, (b)空气退火后

从吸收光谱上我们知道, β -Ga₂O₃: Cr 晶体不但能自身吸收光子能量, 掺杂在晶体中的 Cr³⁺ 离子也可以在 418 nm 和 595 nm 吸收处发生光子吸收, 因此我

们又分别用 420 nm 和 600 nm 波长的光子作为激发光源，来研究 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ 晶体的荧光特性。

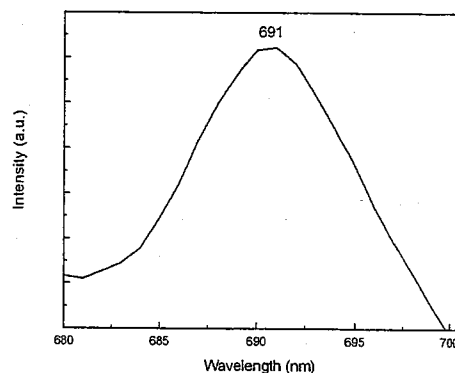
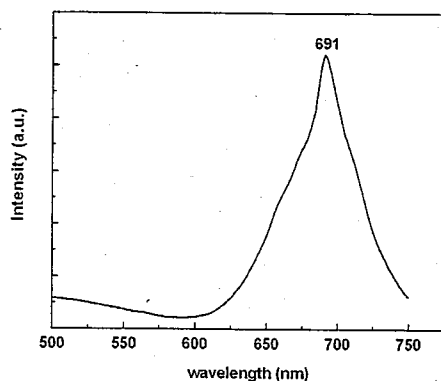


图 3-49 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ 晶体退火后的发射光谱 (激发波长 420 nm) 图 3-50 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ 晶体退火后的发射光谱 (激发波长 600 nm)

从图 3-49 中我们可以看到，在 420 nm 波长光子的激发下， $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ 晶体可以发射波长为 691 nm 的红光，420 nm 的激发波长正对应 GaN 基 LED 的蓝色发光波长，因此 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ 晶体可以成为一种 GaN 基 LED 的红色荧光衬底。用 600 nm 波长光子也可以激发 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ 晶体，发射波长为 691 nm 的红色荧光，如图 3-50 所示。

3.6.2.4 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ 单晶的发光机理

Cr^{3+} 离子的荧光发射谱与它所在的基质晶体有关，在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的晶体结构中， Ga^{3+} 与 O^{2-} 可以形成四面体和八面体， Ga^{3+} 在四面体中的半径为 0.0477 nm，在八面体中则为 0.062 nm。 Cr^{3+} 的半径为 0.0755 nm，因此 Cr^{3+} 在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体中优先取代八面体中的 Ga^{3+} 离子的格位。T. H. Yeom 等人^[132] 的顺磁共振研究也证实，在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ 晶体中 Cr^{3+} 离子确实占据八面体格位。以此 Cr^{3+} 离子的能级可表示如下：

从图 3-51 中可知, Cr^{3+} 离子可能存在 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 、 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 和 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 等跃迁发光形式, 但 Cr^{3+} 离子与基质的耦合作用影响它的发光特性, 即所在晶体的晶体分裂场的强弱影响 Cr^{3+} 离子的发光。因此并非所有的跃迁形式都存在。利用 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 两个吸收跃迁的数值可以计算晶体场分裂系数, 从而确定 Cr^{3+} 离子在 β -Ga₂O₃ 的晶体中的发光特性。

我们用公式 (3-6)、(3-7) 计算了 $10Dq/B$ 的数值, 其中 Dq 为晶体场分裂系数, B 为 Racah 系数^[133]:

$$Dq = \frac{E({}^4\text{T}_2) - E({}^4\text{A}_2)}{10} \quad \text{公式 (3-6)}$$

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15(x-8)}{x^2 - 10x} \quad \text{公式 (3-7)}$$

$$\text{其中 } x = \frac{E({}^4\text{A}_2 - {}^4\text{T}_1) - E({}^4\text{A}_2 - {}^4\text{T}_2)}{Dq}$$

通过计算得到 $Dq=1680.7 \text{ cm}^{-1}$, $B=726.3 \text{ cm}^{-1}$, $10Dq/B=23.14$ 。当 $10Dq/B > 24$ 时, 离子处于强的晶体场的影响, 而当 $10Dq/B < 24$ 时, 离子则处于弱的晶体场的影响。因此 Cr^{3+} 在 β -Ga₂O₃ 晶体中处于较弱的晶体场影响, 在这种低能晶体场的影响下, ${}^4\text{T}_2$ 能级处于较低的能量, 因此 Cr^{3+} 离子是从 ${}^4\text{T}_2$ 能级发出宽带光, 而不是从 ${}^2\text{E}$ 能级发出窄带光。在 420 nm 波长光子激发后, 电子从基态 ${}^4\text{A}_2$ 跃迁 ${}^4\text{T}_1$ 能级, 随后激发态电子发生弛豫到达 ${}^4\text{T}_2$, 再直接回到基态 ${}^4\text{A}_2$ 即得到了 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的 691 nm 的宽带发射。电子的跃迁过程示意图如图 3-52 所示。

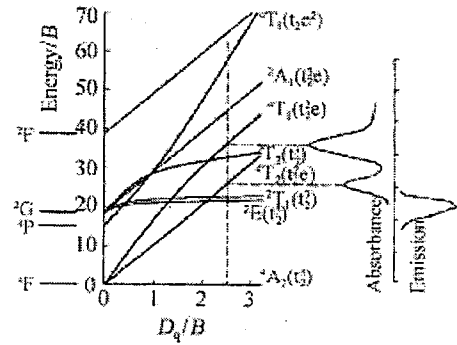


图 3-51 Cr^{3+} 离子的能级示意图

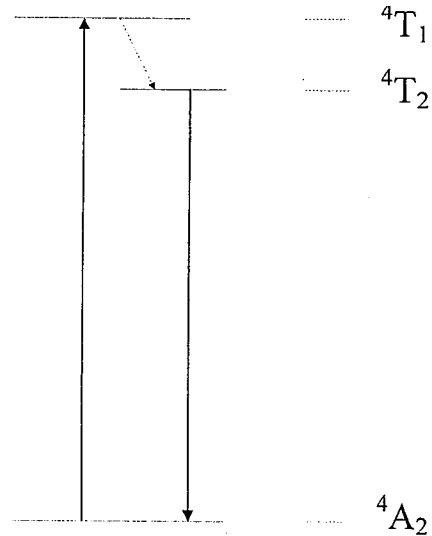


图 3-52 β -Ga₂O₃:Cr 晶体电子跃迁示意图

3.7 本章小结

利用浮区法成功的生长得到了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体, 研究了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的生长工艺对晶体质量的影响, 并对其光学和电学等性质作了详细的研究。同时研究了离子掺杂对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的光学和电学性能的影响。

在浮区法生长过程中引入具有特定方向的单晶籽晶可以有效的解决晶体开裂难题, 并能使单晶稳定生长。不用 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶作籽晶, 生长过程中需要经过各晶面的竞争生长过程, 虽生长方向多沿 b 向, 但有些偏离, 生长过程不稳定, 得到的单晶开裂严重, 双晶摇摆曲线的半高全宽结果表明质量也比较差。利用 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶作籽晶可以避免开裂, 生长稳定, 能够顺利的生长尺寸大于 1 cm 的单晶, 并且双晶摇摆曲线的半高全宽结果表明晶体质量有所提高。在引入缩颈工艺后, 晶体质量进一步提高, 双晶摇摆曲线的半高全宽缩小到 112.5 弧秒, 经过高温退火处理后, 由于释放了应力, 双晶摇摆曲线的半高全宽仅为 59.5 弧秒。

生长气氛对浮区法 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶生长也有影响, 在空气中生长得到的单晶通常为无色透明的, 但当生长的温度较高, 挥发显著时会得到淡蓝色的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶, 而在 Ar 气氛中生长的单晶为淡蓝色。

光学显微镜观察到晶体边缘容易出现条纹状缺陷, 而中心会有气体包裹物出现, 条纹状的缺陷是与浮区法加热特点有关, 点光源加热使温梯过大, 晶体边缘受热不均产生条纹缺陷。中心的气泡包裹是因为单晶生长温度低, 速度快引起的。在显微镜下还可以观察到孪晶。

吸收光谱测试表明, 在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的吸收光谱上除了价带—导带吸收以外, 在 270 nm 和 300 nm 处还存在吸收肩, 270 nm 吸收肩的归结于受 Ga 离子空位影响的本征吸收, 而 300 nm 吸收肩则是因为缺陷对 $(V_{Ga}, V_O)'$ 的吸收。在淡蓝色单晶体的吸收光谱上可以观察到由于自由载流子吸收而引起的红外光吸收。

在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的荧光光谱上, 可以观察到五个发射带, 分别为紫外、紫外—蓝光混合带、蓝光、绿光和红光带。经过分析我们认为:

(1) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的紫外光并不属于其本征发射而应来源于导带中的电子跃迁到 $(V_{Ga}, V_O)'$ 缺陷对所形成的受主能级量子阱中, 与空穴复合发光。

(2) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶中的红光发射是电子在比较接近的施主能级和受主能级间跃迁, 并有大量的声子参与的施主—受主对复合发光。

(3) 在经过空气和 Ar 气氛下退火处理后, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的蓝光发射明显增强, 这表明蓝光的确与氧空位有关, 是施主-受主对的复合发光。

(4) 在经过空气和 Ar 气氛下退火处理后, β -Ga₂O₃ 晶体的绿光发射明显增强, 说明绿光也是与氧空位有关而并不属于本征发射。在 Ar 气退火处理后, 绿光出现双发射峰, 这说明绿光的发射不止是一个缺陷能级, 而应该是性质类似并相距很近的两个或几个缺陷能级。由于在 β -Ga₂O₃ 晶体中, O 原子因为占据的格位不同而有所不同, 也因此而形成了不同的氧空位 $V_{O1}^{\times}$ 、 $V_{OII}^{\times}$ 、 $V_{OIII}^{\times}$ 。但 $V_{O1}^{\times}$ 因为形成能高, 不易存在, 因此可以断定绿光发射只与 $V_{OII}^{\times}$ 、 $V_{OIII}^{\times}$ 缺陷能级有关, 属于电子从施主到价带的跃迁发射。

在 β -Ga₂O₃ 晶体中还观察到了飞秒激光诱导的上转换现象, 由于在 β -Ga₂O₃ 晶体的吸收光谱上没有 800 nm 的吸收峰, 因此可以确定这种上转换现象是由于多光子吸收所引起的, 但是具体是双光子还是三光子吸收仍需要进一步的研究确证。

对 β -Ga₂O₃ 单晶体的电阻率测试结果表明无色透明晶体不导电, 在 Ar 气氛下生长的淡蓝色单晶的电阻率也很大, 超过仪器量程。只有在空气中生长得到的淡蓝色的单晶的电阻率相对较小。对其各个方向电阻率的测试表明, β -Ga₂O₃ 单晶不同方向上的电阻率相差很大, 在 b 方向电阻率为 200~1000 Ohm·cm, 而 c 方向的电阻率却高达 $2 \times 10^8 \sim 6 \times 10^8$ Ohm·cm, a 方向的电阻率为 6.6×10^9 Ohm·cm。这是因为 β -Ga₂O₃ 单晶 b 方向上存在一个利于自由电子移动的“金红石带”使其在该方向上的电阻率减小。

对 β -Ga₂O₃ 单晶体的热膨胀系数测试结果表明单晶在 <001> 方向的热膨胀系数大于 <100> 方向的热膨胀系数。并且退火后在热膨胀率曲线上可以明显的观察到应力的释放。

利用浮区法生长了 5 mol% 和 10 mol% SnO₂ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶, 单晶呈蓝色, 并且颜色随 Sn⁴⁺ 掺杂浓度的增加而加深。经过高温退火处理之后, 单晶的蓝颜色消失, 变为无色透明单晶, 这种变化体现在吸收光谱上, 退火前在红外光区有显著的自由载流子吸收, 在经过退火处理后则观察不到红外区的吸收。Sn⁴⁺ 掺杂以间接增强非辐射弛豫过程或影响其它发光缺陷的形成的方式对 β -Ga₂O₃ 单晶体中其它缺陷的发光有一定的抑制作用。Sn⁴⁺ 掺杂能够有效增加晶体的电导率, 但所得晶体的电导率与文献报道还有一定的差距。

利用浮区法生长了 0.1 mol% 和 0.5 mol% Cr₂O₃ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Cr 单晶, 所得单晶为绿色, 并且颜色随 Cr³⁺ 掺杂浓度的增加而加深。高温退火处理后颜色没有明显的变化。在吸收光谱上可以明显地观察到两个 Cr³⁺ 的吸收峰, 分别在 418 nm 和 595 nm, 418 nm 吸收对应于 Cr³⁺ 离子 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 的跃迁, 595 nm 吸收则对应于 Cr³⁺ 离子 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 跃迁。经过计算晶体场分裂系数 $Dq=1680.7 \text{ cm}^{-1}$ 和 Racah 系数 $B=726.3 \text{ cm}^{-1}$, 得出 $10Dq/B=23.14 < 24$ 。因此 Cr³⁺ 在 β -Ga₂O₃ 晶体中处于较弱的晶体场影响, 在这种低能晶体场的影响下, 4T_2 能级处于较低的能量, 因此 Cr³⁺ 离子是从 4T_2 能级发出宽带光, 而不是从 2E 能级发出窄带光。这在荧光光谱上得到体现, 利用 420 nm 波长激发, 可以得到 691 nm 的红光发

射, 420 nm 激发波长可以对应 GaN 的发射波长, 因此 β -Ga₂O₃: Cr 单晶可作 GaN 薄膜的红色荧光衬底。

4 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 复合衬底和性能研究

4.1 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 复合衬底的制备

本实验中采用自主生长的 β -Ga₂O₃ 单晶的 (100) 解理面作衬底, 经 VTE 处理, 在其上生成 LiGaO₂ 薄层, 得到 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 复合衬底^[134]。具体的工艺参数为: VTE 过程中的恒温温度分别设定在 800℃、900℃、1050℃、1100℃ 对应的恒温时间依次为 48h、48h、72h、72h, 为方便叙述, 将它们记为 800℃/48h、900℃/48h、1050℃/72h、1100℃/72h, 并将 VTE 处理工艺中的恒温温度称为 VTE 处理温度。典型的 VTE 处理温度工艺曲线如图 4-1 所示。

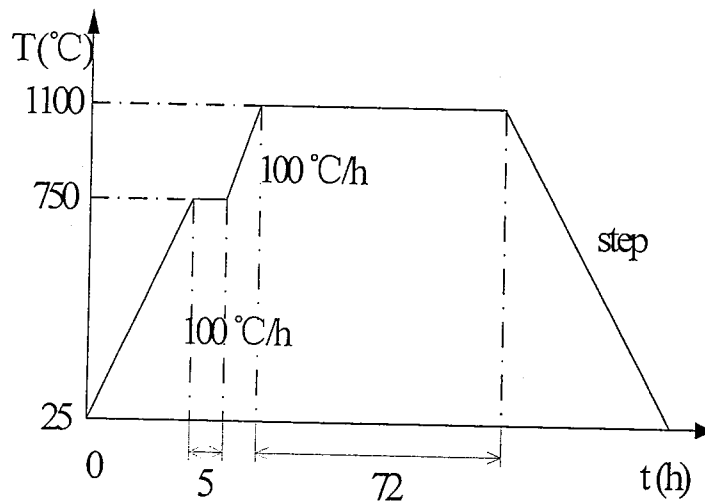


图 4-1 VTE 工艺程序示意图

在经过 VTE 处理之后, 在宏观上即可以明显地看到 β -Ga₂O₃ 晶片表面都生成了一层乳白色的薄膜, 原来光滑透明的 β -Ga₂O₃ 晶片表面变得粗糙半透明, 表明表面已经发生了反应。但是否生成了我们所预想的 LiGaO₂ 薄膜还需要利用粉末 X 射线衍射来验证, 所得到的结果如图 4-2 所示。图中除衬底 β -Ga₂O₃ 晶片的衍射峰之外, 所有的衍射峰均可以指标化为 LiGaO₂ 的衍射峰, 表明得到的膜层为单相 LiGaO₂, 而没有其他的杂相。这说明即使在较低的温度, 通过 VTE 处理, 也能够 在 β -Ga₂O₃ 上形成 LiGaO₂ 层。经过 800℃/48h VTE 处理后, (130) 的衍射峰明显的强于其他的衍射峰, 表明此温度下生成的多晶膜具有很

强的择优取向，形成织构。随着 VTE 处理温度的升高，多晶膜的择优取向现象变弱，织构程度变弱。当 VTE 处理的温度升到 900℃后，图中显示基本没有择优取向，织构态消失。继续升高温度，薄膜开始单晶化，(002) 衍射峰逐渐加强，在 1050℃时还有 (130) 衍射峰存在，温度达到 1100℃时，就只剩下 (002) 衍射峰了，表明此时的 LiGaO_2 薄膜已经沿<001>方向高度择优取向。

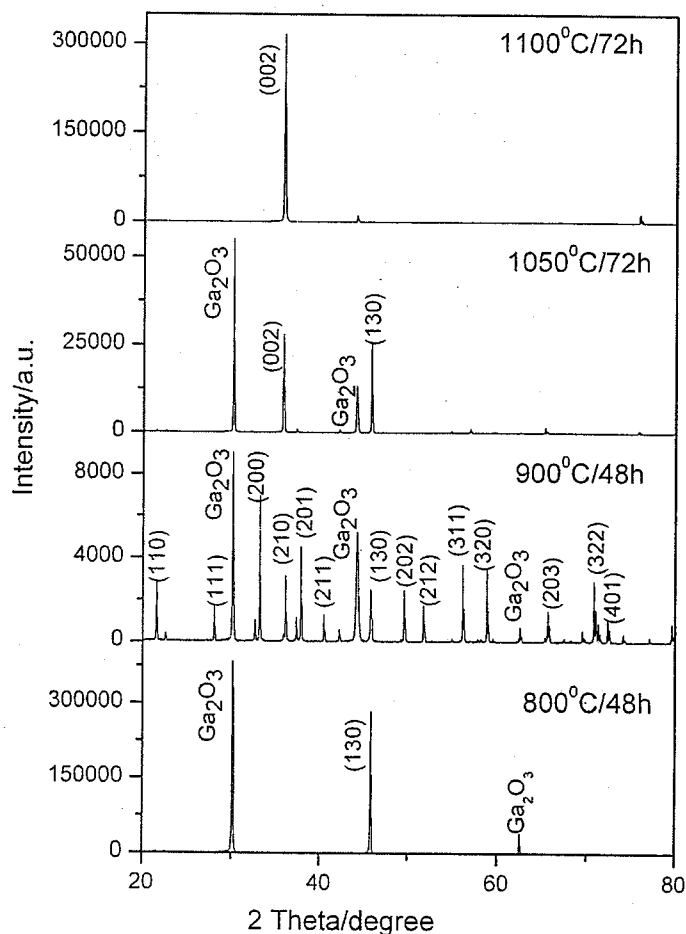


图 4-2 经 800℃/48h、900℃/48h、1050℃/72h 和 1100℃/72h 处理后的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶片表面的 X 射线衍射图谱

4.2 $\text{LiGaO}_2/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 复合衬底的摇摆曲线

图 4-3 是经过 1100℃/72h VTE 处理后所得到的 LiGaO_2 薄膜的摇摆曲线，半峰全宽 FWHM 为 0.135°。较宽的半峰全宽和峰型的不对称性表明薄膜的单晶化仍不如 LiGaO_2 块状单晶体(FWHM=28.5arcsec)^[135]，VTE 处理的具体参数还

需进一步优化, LiGaO₂ 薄膜的质量与 LiGaO₂ 与 β -Ga₂O₃ 之间晶格失配所带来的应力也有关系。

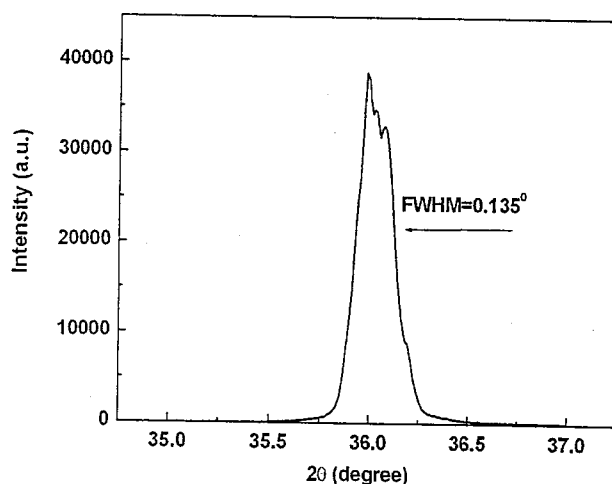
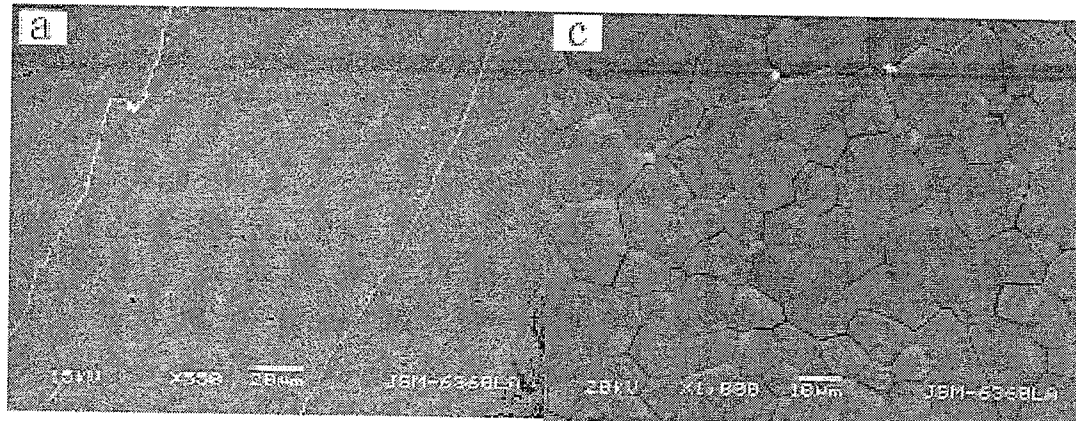


图 4-3 经过 1100℃/72h VTE 处理后 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃

4.3 VTE 温度对 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 复合衬底的影响

4.3.1 对表面形貌的影响

在 XRD 分析确定 β -Ga₂O₃ 晶片表面生成的膜层是 LiGaO₂ 之后, 又利用 SEM 对样品表面的 LiGaO₂ 膜层的形态进行显微观察, 所得到的结果如图 4-4 所示:



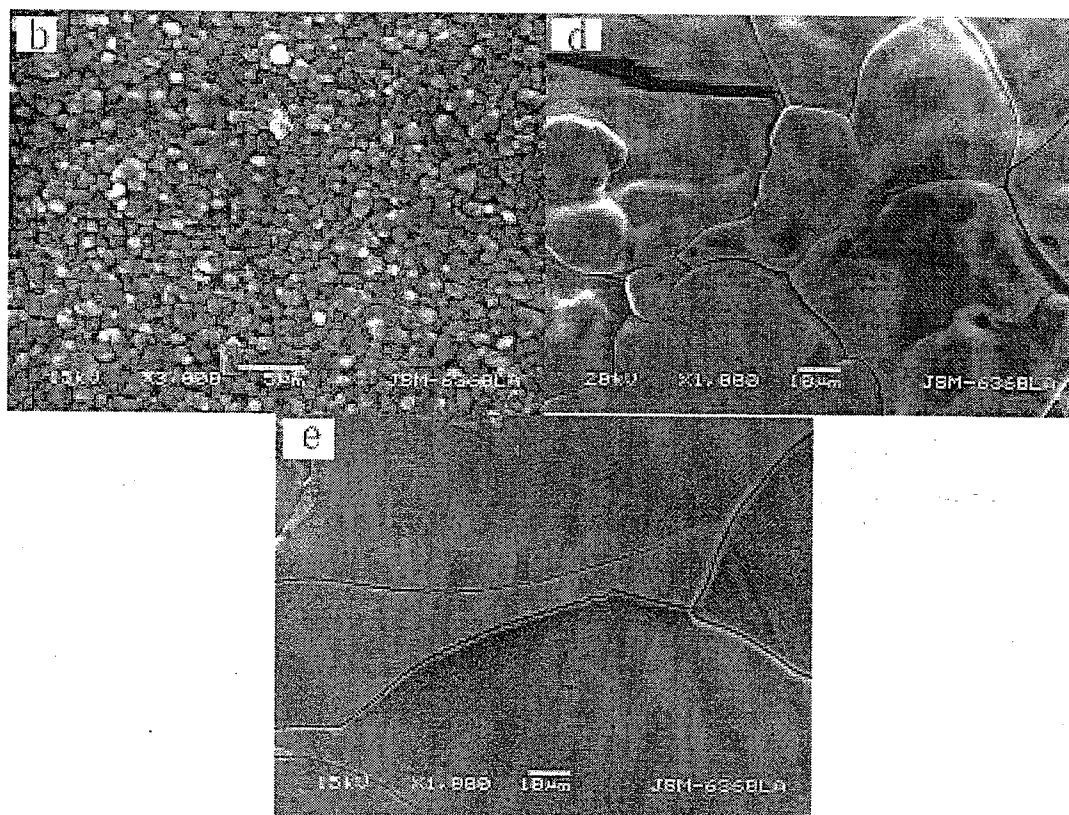


图 4-4 VTE 处理前(a)和经过(b)800℃/48h、(c)900℃/48h、(d)1050℃/72h、(e)1100℃/72h VTE 处理之后 β -Ga₂O₃ 单晶解理面的 SEM 照片

在图 4-4 中可以看到，晶体的表面随温度不同而发生变化，在 VTE 处理前晶体的解理面很平整，仅存在少数微小的断层（见图 4-4 (a)）。经过 800℃/48h VTE 处理后晶片表面由独立的小晶粒形成不连续的岛状结构，小颗粒的平均粒度较小，一般不大于 2 μ m（见图 4-4 (b)）。这表明在 800℃ Li 已经开始和 β -Ga₂O₃ 发生反应。随着温度的升高，晶粒的尺寸逐渐增大，并且聚集生长（见图 4-4 (c) ~ (d)）。VTE 温度进一步升高到 1100℃ 时后，晶粒的合并加剧，形成连续平整的薄膜，颗粒的尺寸已经超过 100 μ m（见图 4-4 (e)）。但在晶粒长大、生成平坦的薄膜的同时，在图 4-4 (e) 上可以看到也因应力的存在而产生的裂纹。薄膜内的残余应力通常用下列公式计算：

$$\sigma = -\frac{E_c}{\nu_c} \frac{d - d_0}{d_0} \quad \text{公式 (4-1)}$$

其中： σ 是残余应力， E_c 是 LiGaO₂ 薄膜的杨氏模量， ν_c 是 LiGaO₂ 薄膜的泊松比， d 、 d_0 分别是晶面间距的实验值和标准值。

$$\frac{E_c}{v_c}$$

由于 v_c 是常数, 因此公式 (4-1) 可以表示为: $\sigma \propto d - d_0$ 。可知如果晶面间距的实验值和标准值不一致, 那么在薄膜中就一定存在残余应力。本实验的晶面间距经 XRD 分析可知为 2.5050 Å, 从 JCPDF 标准卡片上得到的标准值为 2.5035 Å, 从而可知, 在经 VTE 处理得到薄膜中确实有应力存在。

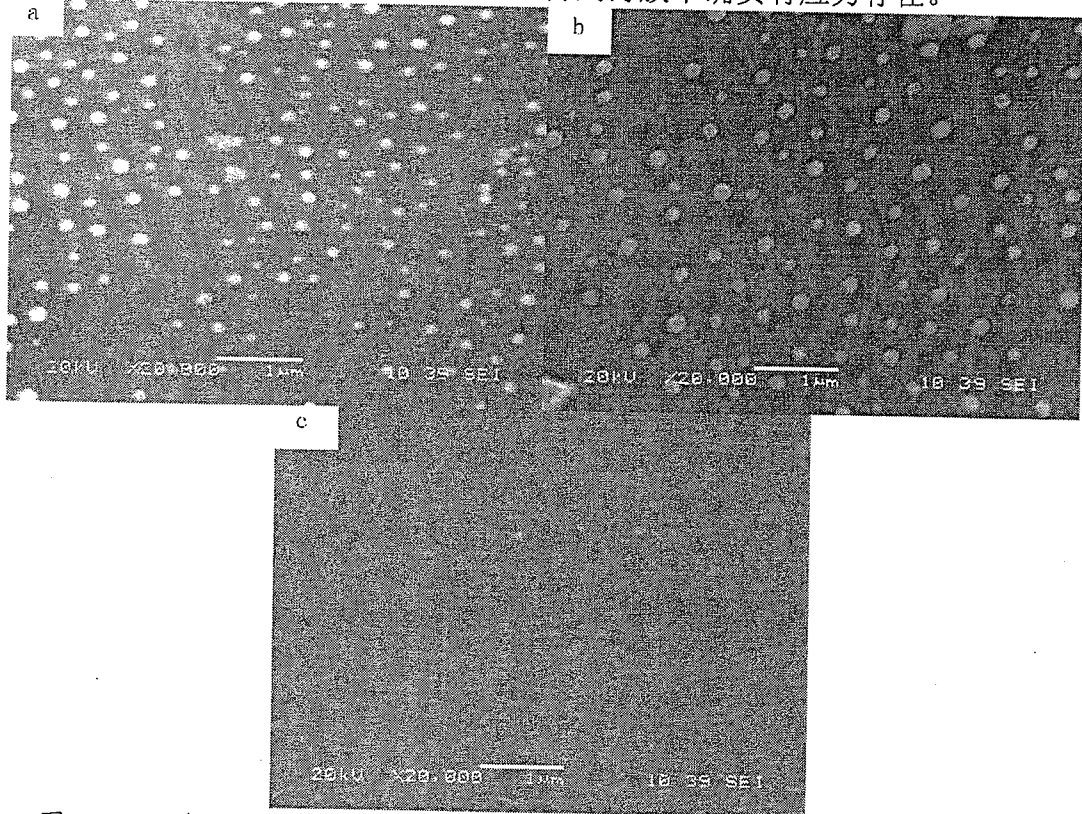


图 4-5 经过 (a)900°C/48h、(b)1050°C/72h、(c)1100°C/72h VTE 处理之后 β -Ga₂O₃ 单晶解理面的 SEM 照片

在经过 VTE 处理后的样品表面还可以观察到 LiGaO₂ 的自组装现象, 图 4-5 即是经过 VTE 处理后的样品表面的 SEM 照片, 从图中可以看到经过 900°C/48h (如图 4-5(a)) 处理后, 样品表面均密布着自组装纳米点, 尺寸约为几十个纳米, 将 VTE 处理条件改变为 1050°C/72h (如图 4-5(b)), 样品表面的纳米点的尺寸有所增加。但继续提高 VTE 处理温度, 如图 4-5(c)所示, 样品表面只能观察到少量的纳米点。这些纳米点是由 LiGaO₂ 在 LiGaO₂ 薄膜上自组装形成, 通过对 SEM 照片的观察可知, LiGaO₂ 的自组装纳米点在 900°C 开始生长, 温度升高有利于纳米点长大, 但达到 1050°C 之后, 如果继续升高温度, 纳米点将消失。

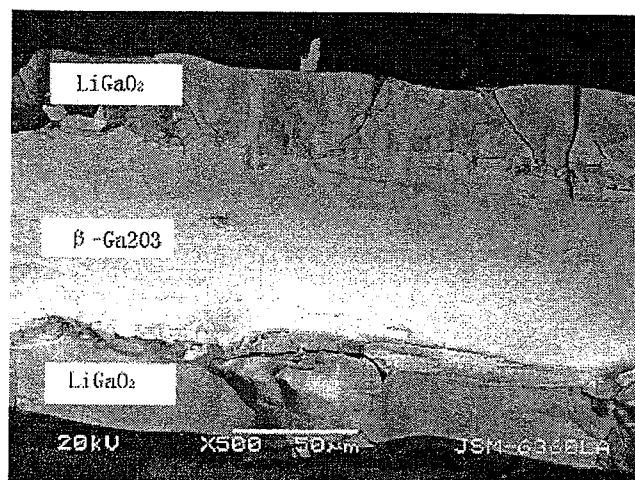


图 4-6 经过 1100°C/72h VTE 处理后样品的截面 SEM 照片

对经 VTE 处理后的样品横截面 SEM 的观察结果如图 4-6 所示。在图中可以看到，在 β -Ga₂O₃ 晶片的两面均有 LiGaO₂ 薄膜生成，膜层的厚度约为 30 μ m。

4.3.2 对透过率的影响

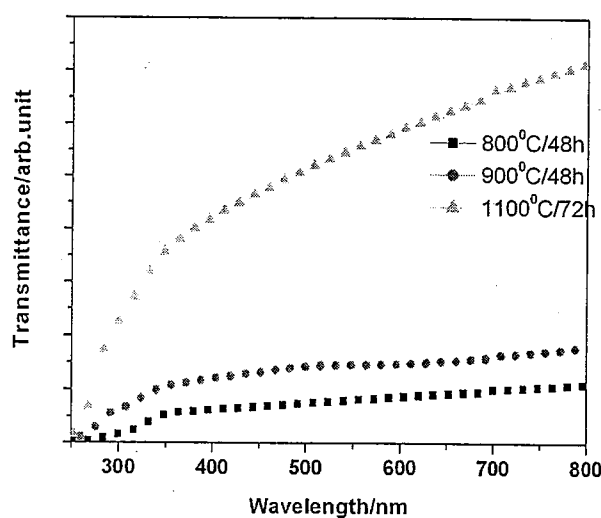


图 4-7 经过 VTE 处理后部分样品的吸收谱

在经过 VTE 处理后，样品均由透明变为半透明，我们测试了样品的透过光谱，结果如图 4-7 所示。由图可知，样品的透过率随 VTE 处理温度的升高而提高。VTE 处理温度从 900°C 提高到 1100°C，样品的透过率有了极大的改善。这

一结果与 XRD 分析的结果结合起来可知, 当所得到的薄膜具有高度取向时, 样品的透过率将会提高。

4.4 退火对 LiGaO₂/β-Ga₂O₃ 复合衬底的影响

我们研究了退火对 LiGaO₂/β-Ga₂O₃ 复合衬底的影响, 具体实验如下:

(1) 将 900℃/48h 和 1050℃/72h VTE 处理后得到的样品, 在 1000℃进行 24h 的退火处理。

(2) 将 800℃/48h VTE 处理后得到的样品, 进行退火温度分别为 750℃和 800℃、时间均为 24h 的退火处理。

(3) 将 900℃/48h VTE 处理后得到的样品, 在 800℃进行 8h 的退火处理。

(4) 将 900℃/48h、1100℃/72h VTE 处理后得到的样品, 在 800℃进行 8h 的退火处理。

4.4.1 退火对形貌的影响

在经过 1000℃/24h 的退火处理后, 900℃/48h 和 1050℃/72h 样品的颜色没有明显的变化, SEM 形貌观察结果如图 4-8 所示。

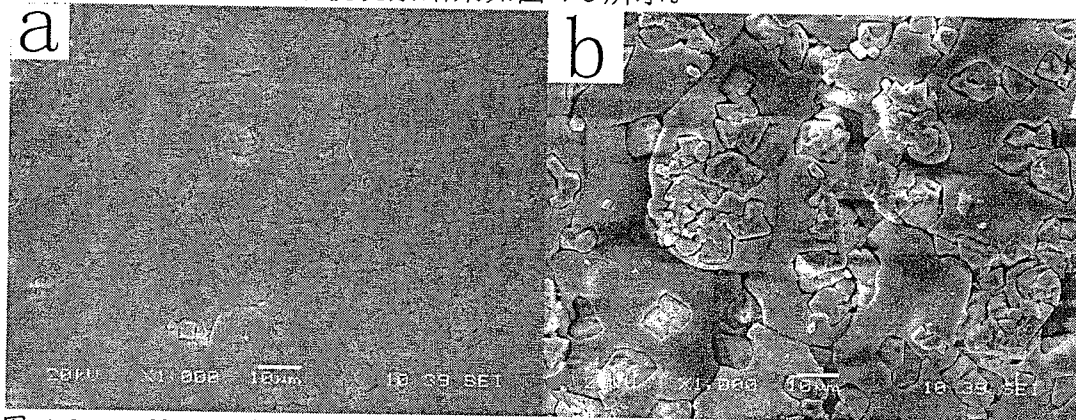


图 4-8 900℃/48h 和 1050℃/72h 样品经过 1000℃/24h 的退火处理后形貌的变化

SEM 的观察结果表明, 在 1000℃高温退火下, 样品表面的 LiGaO₂ 薄膜被一个个长大的 LiGaO₂ 小单晶体所破坏。

在经过 750℃和 800℃、24h 的退火实验后, 800℃/48h VTE 处理后得到的样品表面的颜色发生了改变, 退火前的乳白色薄膜在退火处理后随退火温度不同显出不同程度的红色, 退火温度为 750℃时薄膜呈深红色, 而退火温度为 800℃时, 薄膜呈浅红色。我们同样用 SEM 观察其形貌的变化, 结果如图 4-9 所示。

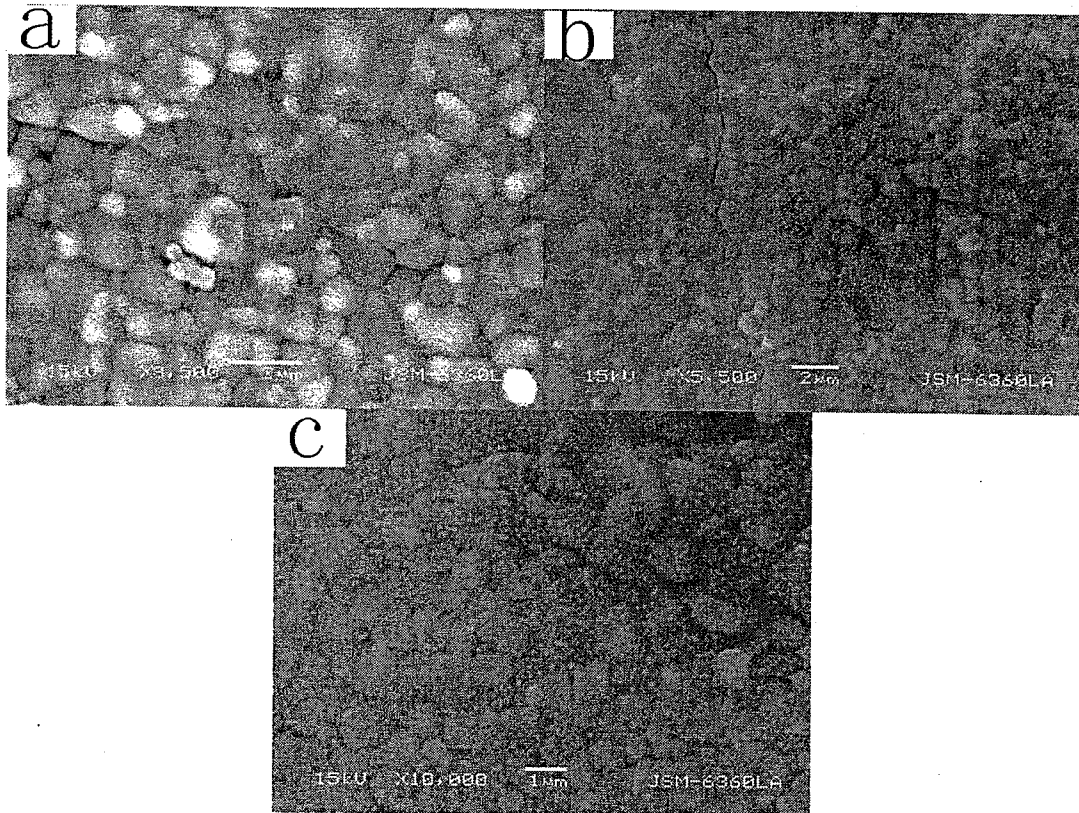


图 4-9 800℃/48h VTE 处理后的样品在经过退火处理前后表面变化，

(a)退火前；(b)800℃/24h 退火处理；(c) 750℃/24h 退火处理。

在经过退火处理之后 750℃和 800℃，24h 的退火实验后 800℃/48h VTE 处理后得到的样品，表面形貌发生了显著的变化，退火前各个独立的小晶粒在经过退火处理后横向联合成一个整体，晶粒之间的界限变得模糊。并且在退火之后可以明显地看到如图 4-5 所示的纳米点，而这些纳米点在退火之前（如图 4-9(a)）是观察不到的，由于图 4-5 中的纳米点均是生长在各自的晶面上的，这也说明在经过退火处理之后，小晶粒联合成为一个整体。将退火温度从 750℃提高到 800℃晶粒之间的聚合程度得到了改善。

在经过 800℃、24h 的退火实验后，900℃/48h 和 1100℃/72h VTE 处理后得到的样品表面的颜色也发生了改变，退火前的乳白色薄膜在退火处理后呈现出浅红色。

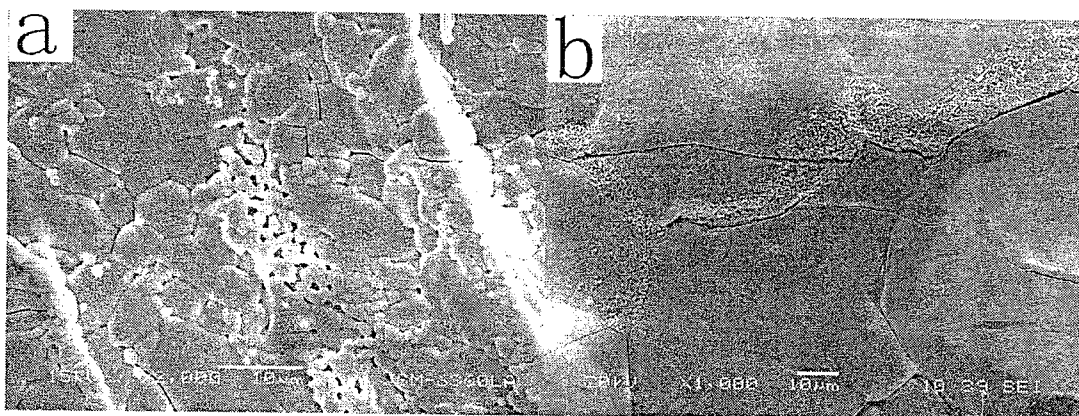


图 4-10 900°C/48h 和 1100°C/72h 样品经过 800°C/24h 的退火处理后形貌的变化

图 4-10 是 900°C/48h 和 1100°C/72h 样品在经过 800°C/24h 的退火处理后形貌变化的 SEM 照片。900°C/48h 样品在经过 800°C/24h 的退火处理后，与图 4-4(c)相比在晶粒之间有小的晶粒生成，又没有像图 4-8(a)中那样受到严重破坏。而 1100°C/72h 样品与退火前的图 4-5(e)相比变化不大，但在裂纹出也有微小的晶粒产生。

4.4.2 退火对吸收谱的影响

图 4-11 表示的是经 800°C/48h VTE 处理后样品在经过 750°C/24h, 800°C/24h 退火后的吸收光谱。退火后的吸收光谱上明显出现了吸收峰。当退火温度为 750°C 时，吸收峰在 592nm，而退火温度为 800°C 时，吸收峰蓝移至 555nm 处。可见退火温度对吸收峰的位置有影响。我们认为退火后样品的颜色是由于色心吸收引起的：在退火过程中，Li 离子挥发产生色心，吸收光谱上的吸收峰对应于色心吸收。

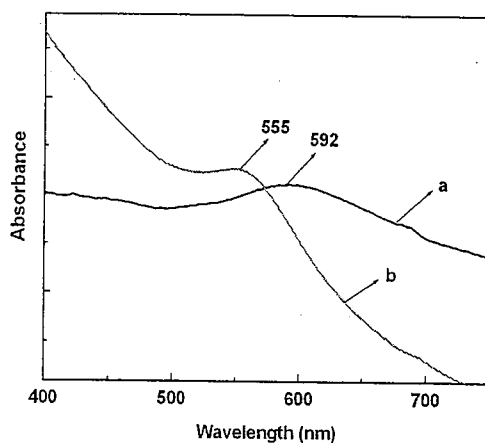


图 4-11 经 800°C/48h VTE 处理后样品经过 (a) 750°C/24h、(b) 800°C/24h 退火后的吸收光谱

吸收光谱上的色心吸收峰的位置还受什么因素的影响呢？我们还进行了一些对比实验。首先对比了 VTE 处理温度对色心吸收峰的影响，将 $900^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ VTE 处理后得到的样品，同样进行退火温度为 800°C 、时间为 24h 的退火处理。对比此样品的吸收光谱与 $800^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ VTE 处理后样品经过 $800^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ 退火后的吸收光谱，结果如图 4-12 所示，二者的色心吸收同样处于 555 nm 处。表明 VTE 处理时间对色心吸收峰没有影响。

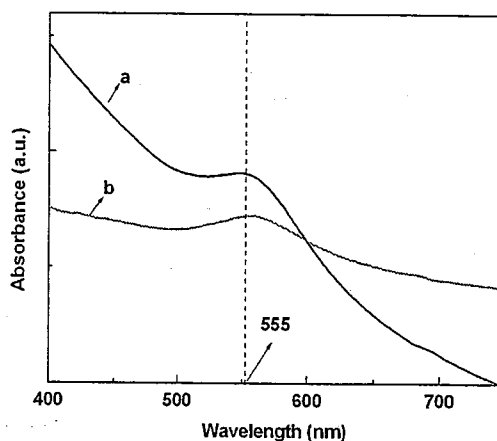


图 4-12 经(a) $800^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ 和(b) $900^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ VTE 处理后样品经过 $800^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ 退火后吸收光谱

其次，对比了退火时间对色心吸收峰的影响。将 $900^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ 、 $1100^{\circ}\text{C}/72\text{h}$ VTE 处理后得到的样品，在 800°C 进行退火处理，退火的时间则改为 8h 。对样品的吸收光谱的测试结果如图 4-13 所示，色心吸收峰的位置均在 575 nm 附近。结果表明在相同的退火时间条件下，样品的吸收峰的位置相同。但对比图 4-13 中的曲线 a 与图 4-12 中的曲线 b 可以发现，

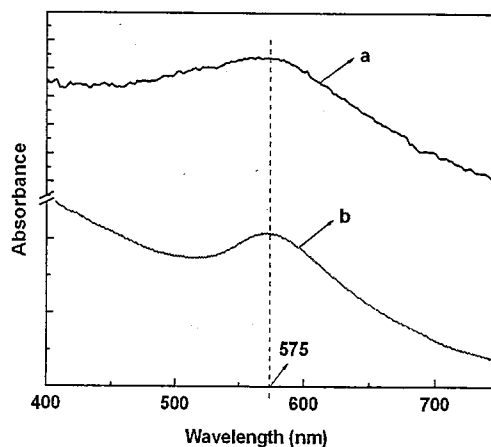


图 4-13 经(a) $900^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ 和(b) $1100^{\circ}\text{C}/72\text{h}$ VTE 处理后样品经过 $800^{\circ}\text{C}/8\text{h}$ 退火后吸收光谱

在相同的 VTE 处理温度（ $900^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ ），相同的退火温度（ 800°C ）条件下，不同的退火时间吸收峰的位置不同。退火时间为 24h 时，吸收峰在 555 nm ；当退火时间减少到 8h 后，吸收峰红移至 575 nm 处。这说明退火时间对样品色心吸收峰的位置同样有影响。

综上所述，VTE 处理温度对样品在退火后产生的色心的吸收峰峰位没有影响；退火温度和时间对样品的色心吸收峰峰位有决定作用：色心吸收峰峰位随退火温度的提高发生蓝移，而随退火时间的减少发生红移。

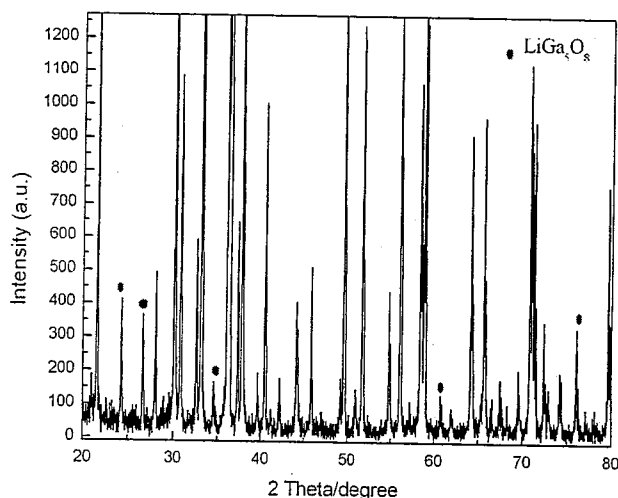


图 4-14 经 900℃/48h VTE 处理后样品经过 800℃/24h 退火
后 X 射线衍射谱

我们对这种实验现象作了初步的探究：在不同退火温度下，Li 离子的活性不同，Li 离子的挥发受退火温度影响，产生不同的色心。在 750℃的退火条件下，Li 离子的相对挥发量较少，此时的 Li 空位主要处于 LiGaO₂ 结构中，当温度较高（800℃）Li 离子的相对挥发加剧，则会形成部分缺锂相 LiGa₅O₈^[136]，此时空位应主要处于 LiGa₅O₈ 结构中。在图 4-14 900℃/48h VTE 处理后的样品经过 800℃/24h 退火后的 X 射线衍射谱中，可以观察到 LiGa₅O₈ 相的存在。

退火时间对色心的影响是由于 Li 空位的形成随时间的增加而增加，随着 Li 的挥发，缺锂相也在发生变化，使 Li 空位处于不同的结构中，形成不同的色心，从而色心的吸收峰逐渐蓝移。

在不同退火温度下，不同的退火时间内，由于 Li 空位位于不同结构中，形成的色心不同，在吸收谱上表现为不同的吸收峰。592nm 吸收峰对应的是 Li 空位主要处于 LiGaO₂ 结构中时的色心吸收，而 555nm 吸收峰对应的则是 Li 空位主要处于 LiGa₅O₈ 结构中时的色心吸收。

为验证样品退火后所产生的色心是否是因为 Li 挥发导致样品内 Li 缺乏而产生。我们将退火后的样品重新在富 Li 环境下进行补 Li 实验，样品的颜色均从红色还原为乳白色。这一结果表明，样品中的色心确实是由于 Li 挥发所引起的。

在高于 1000℃的退火温度下处理后，样品没有颜色改变。即没有色心产生的原因，并不是在此温度下 Li 不挥发，而是因为在如此高的退火温度下，Ga 离子也同样挥发，因此可以基本保持膜层中的化学计量比而没有色心的出现。

4.5 本章小结

本章主要介绍了 β -Ga₂O₃ 基新型复合衬底的制备工艺，并对其性质作了初步的研究。

利用气相传输平衡 (VTE) 在 β -Ga₂O₃ (100) 单晶表面成功制备了 LiGaO₂ 薄膜，构成 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 复合衬底。研究表明 VTE 处理温度是制备复合衬底的关键因素：VTE 处理温度为 800℃ 时，LiGaO₂ 晶粒开始在 β -Ga₂O₃ (100) 单晶表面生长，并沿<130>方向形成织构；升高温度至 900℃ 时，晶粒长大，合并成为多晶态 LiGaO₂ 薄膜；当温度升至 1100℃ 时， β -Ga₂O₃ (100) 单晶表面形成大片的沿<001>方向的 LiGaO₂ 薄膜，与 β -Ga₂O₃ 单晶共同构成 GaN 薄膜的复合衬底。

在 VTE 制备的样品上还观察到 LiGaO₂ 的自组装现象，即在生成的 LiGaO₂ 薄膜的表面形成了纳米点。

VTE 处理后的样品在经过退火处理后，LiGaO₂ 薄膜从白色转变为红色，重新在富锂环境下处理后，颜色又恢复为白色。这种现象是由于 Li 挥发形成的空位色心吸收所引起的，在不同的退火温度，不同的退火时间形成的色心吸收不同。

5 β -Ga₂O₃ 衬底上 ZnO 和 GaN 薄膜的外延生长研究

5.1 β -Ga₂O₃ 衬底上 ZnO 薄膜的外延生长

ZnO 是一种直接宽禁带半导体材料, 室温禁带宽度为 3.37eV, 自由激子结合能高达 60 meV^[137], 远大于 GaN 的 25 meV 和 ZnSe 的 22 meV。ZnO 薄膜制备温度低, 价格低。ZnO 已经成为一种极具发展和应用前景的半导体材料, 在短波发光二极管、激光器、探测器和太阳能电池等领域得到了广泛的应用, 成为现今材料研究的一个热点。ZnO 薄膜的制备方法很多, 有分子束外延 (MBE)^[138]、金属有机物气相沉积 (MOCVD)^{[139][140]}、溶胶凝胶法 (Sol-Gel)^[141]、磁控溅射法^{[142][143]}、脉冲激光沉积 (PLD)^[144]等。在多种制备方法中 PLD 是一种最佳的选择, 因为它可以制备得到化学计量比的高质量的 ZnO 薄膜。PLD 还具有其他一些优点: 它可以产生高能离子, 从而可以在较低的温度下得到高质量薄膜; 实验设备简单可在高压气氛下生长薄膜。

通常 ZnO 薄膜是生长在蓝宝石衬底上的, 但是 ZnO 和蓝宝石的晶格失配率达到 18%, 使 ZnO 薄膜的质量受到极大的影响。因此需要寻找一种能够得到高质量 ZnO 薄膜的衬底材料。KCl^[145]、diamond^[146]、SiC^[147]、ScMgAlO₄^[148]、LiNbO₃^[149]和 γ -LiAlO₂^[150]等都曾用来作为 ZnO 薄膜的衬底, 但大多仍处于探索过程中。我们经过对 ZnO 和 β -Ga₂O₃ 单晶结构的研究, 发现 β -Ga₂O₃ 单晶也有可能成为 ZnO 薄膜的衬底。因此我们利用 PLD, 法探索性地在 β -Ga₂O₃ 单晶衬底上生长了 ZnO 薄膜, 并研究了所得到的薄膜的性质。

5.1.1 ZnO 与 β -Ga₂O₃ 晶格匹配关系分析

图 5-1 是 ZnO 与 β -Ga₂O₃ 单晶的晶格结构示意图。当 ZnO 外延在 (100) β -Ga₂O₃ 衬底表面时, 纤锌矿结构中的六边形与单斜结构中的四边形相遇, 必然会产生晶格失配 (如图 5-1 (a) 所示)。在假定两晶体均是排列完整, 且没有考虑 ZnO 是否沿 c 轴旋转的情况下, 我们粗略计算了 ZnO (0001) 面与 β -

Ga_2O_3 (100) 面的晶格失配率, 结果如图 5-1 (b) 所示: 在 b -轴方向上, 失配率为 -6.5%; 在 c -轴方向上, 失配率为 3%。

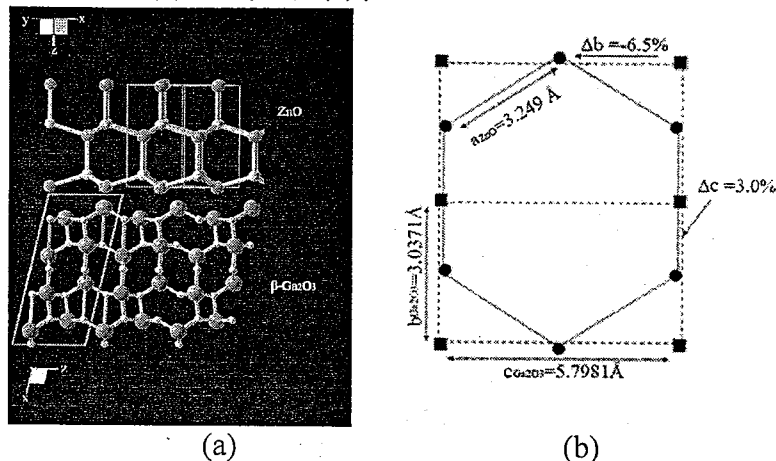


图 5-1 ZnO 与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶的晶格结构示意图

5.1.2 ZnO 薄膜的制备

实验的具体参数如下: 高纯 ZnO (99.999%) 作为 PLD 的靶源, 利用浮区法自主生长的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶, 选取 (100) 方向切割、抛光后作为衬底。用波长为 248-nm、频率为 5Hz、波宽为 20 ns、脉冲能量为 5 J/cm^2 的 KrF 激光器作为光源。通入氧气流使工作压力保持在 150 mTorr。ZnO 靶源与衬底的距离为 4 cm。将 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衬底晶片用有机溶液清洗干净后, 装入反应室内进行生长。衬底的温度保持在 600°C , 镀膜时间为 1 小时, 可以得到厚度约为 200 nm 的膜层。

图 5-2 是 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶衬底生长的 ZnO 薄膜的 XRD 衍射谱。图 5-2 中的衍射峰分别对应于 ZnO (002)、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (400)、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (600) 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (800) 峰。从图中可见 2θ 位于 34.28° 尖锐的 ZnO (002) 峰, 表明 ZnO 薄膜为纤锌矿结构并具有 [001] 取向。这种 c -轴取向是由于 ZnO (001) 面的表面能比较低的缘故。

可以利用 Scherrer 公式^[151], 估计所得到薄膜的平均粒度:

$$D_{h,k,l} = K\lambda / (\Delta\theta \cos\theta) \quad \text{公式 (5.1)}$$

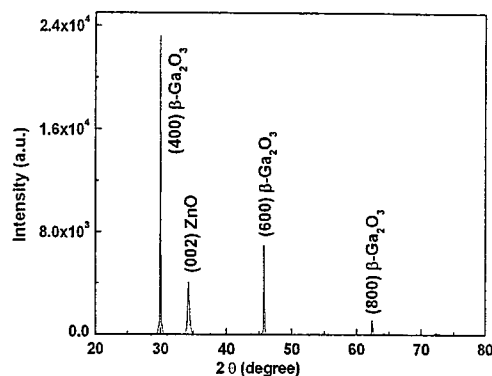


图 5-2 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶衬底生长的 ZnO 薄膜的 XRD 衍射谱

其中 $D_{h,k,l}$ 为平均粒度； λ 为 X 射线波长 (0.15405 nm)； θ 为 Bragg 角； $\Delta\theta$ 为 ZnO 衍射峰的半高全宽 (FWHM)； K 为常数 (0.95)。

由 Scherrer 公式得到的薄膜的平均粒度约为 28 nm。

为了估计 ZnO 薄膜的质量，我们作了 ZnO 薄膜的摇摆曲线，如图 5-3 所示。其半高全宽的值较大，为 1.69°，ZnO 薄膜的质量还有待提高。

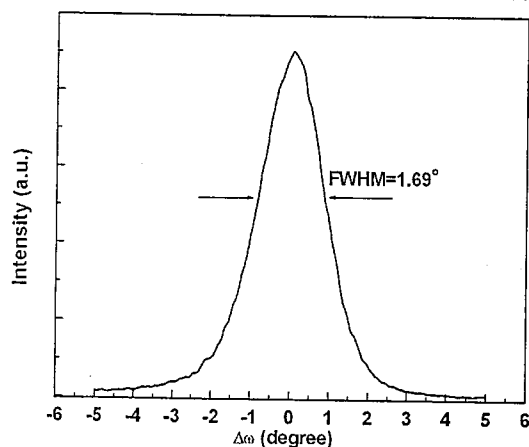


图 5-3 ZnO 薄膜的双晶摇摆曲线

从图 5-3 中还可以观察到衍射峰有些微小的不对称，这可能是由于存在应力，我们对薄膜中应力的大小利用公式 (5.2) [152] 进行了粗略的估计。

$$\sigma = -453.6 \times 10^9 (C - C_0) / C_0 \quad \text{公式 (5-2)}$$

其中 C_0 (0.52066 nm JCPDS No.36-1451) 是无应力的 ZnO 晶格常数。经过计算得到的应力 σ 为 -1.94×10^9 Pa。薄膜中的这种应力可能是由于晶格失配或热膨胀率失配而引入的。

5.1.3 ZnO 薄膜的形貌

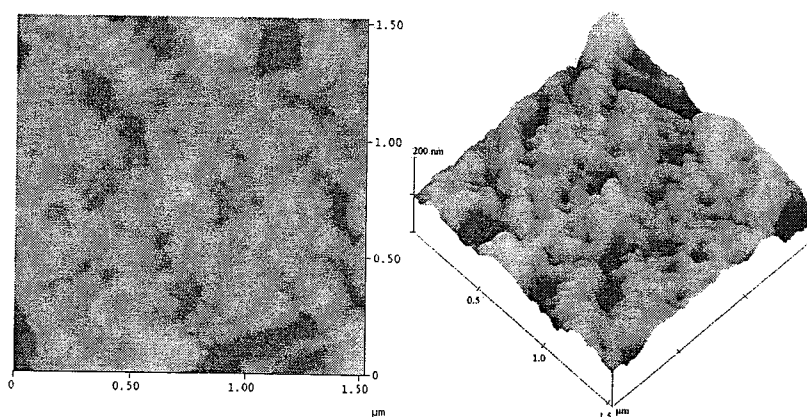


图 5-4 ZnO 薄膜 2D 和 3D 的 AFM 照片

ZnO 薄膜 2D 和 3D 的 AFM 照片如图 5-4 所示, 表明 ZnO 薄膜为紧密排列的小晶粒组成, 在薄膜中没有观察到明显的气孔或缺陷。从图中可以估计出其平均粒度为 30~40 nm, 这与由 XRD 计算得到的结果基本一致。对 $1.5\ \mu\text{m} \times 1.5\ \mu\text{m}$ 的面积进行扫描, 得到的平整度 (RMS) 为 11.621 nm。

5.1.4 ZnO 薄膜的光致发光谱

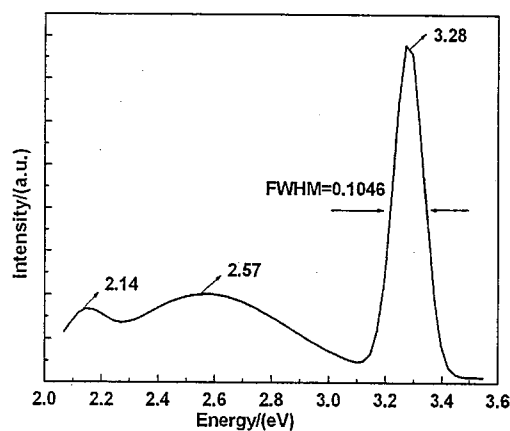


图 5-5 室温下 ZnO 的 PL 谱

图 5-5 是室温下在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶衬底生长的 ZnO 薄膜的 PL 光谱。从图中可以看到在 3.28 eV 处, 是半高全宽 (FWHM) 为 0.1046 eV 尖锐的强发射峰, 这一发射峰属于近带边 (NBE) 发射。除了近带边发射, 还可以观察到位于 2.57 eV 和 2.14 eV 的弱且宽的深能级发射, 我们将这种深能级发射归结为在 ZnO 薄膜生长过程中产生氧空位或 Zn 间隙缺陷所引起的深能级缺陷。

5.1.5 ZnO 薄膜的透射光谱及光学带隙

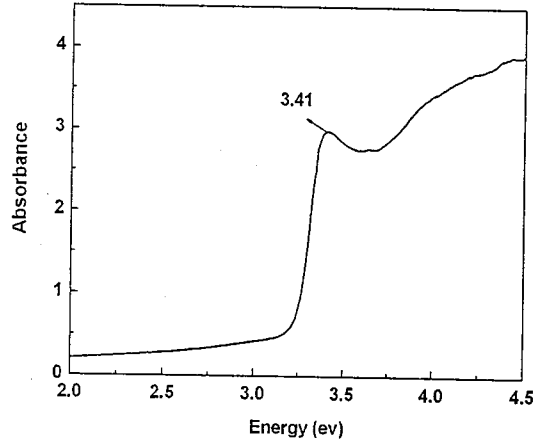


图 5-6 室温下 ZnO 薄膜的吸收谱

在图 5-6 的 ZnO 薄膜室温吸收谱上, 可以明显地观察到 3.41 eV 处的激子吸收峰。这个峰其实是几个激子峰由于热宽化的作用而合并形成的^[153], 在液氮温度 (77K) 下则可以观察到多个激子峰。J.A. Sans 报道 3.41 eV 处的激子吸收峰对应于 B 激子, 并且 A 激子可能在能量低的峰尾有些小的贡献^[154]。

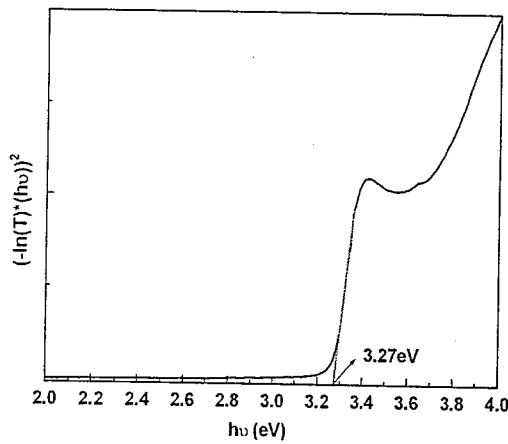


图 5-7 在 β -Ga₂O₃ 单晶衬底生长的 ZnO 薄膜的光学带隙

直接带隙半导体材料的吸收系数与其光学带隙有如下关系:

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$$

公式 (5.3)

根据 $I = AI_0 E^{-ad}$, 可以得到 $\alpha \propto -\ln T$ 。根据 α 和 $\ln T$ 之间的关系, 我们得到如图 5-7 所示的 ZnO 薄膜的光学带隙图。我们所得到的光学带隙值为 3.27 eV, 而

化学计量比的 ZnO 薄膜的光学带隙为 3.37 eV, 这说明我们生长的 ZnO 薄膜偏离化学计量比, 这种偏离可能是因为生长过程中的 Zn 挥发。

5.1.6 ZnO 薄膜的电学性能

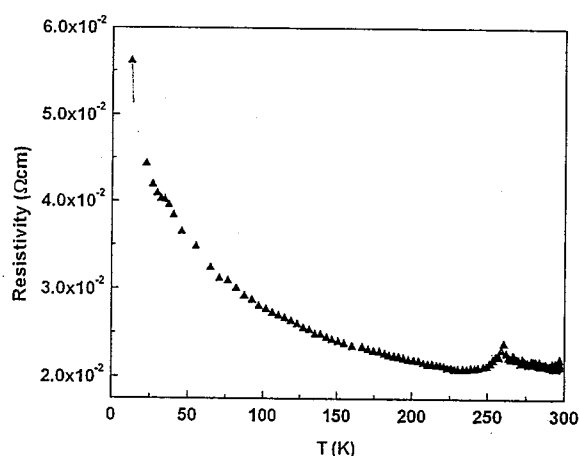


图 5-8 ZnO 薄膜电阻率与温度的关系曲线

我们用范德堡法测试得到了 ZnO 薄膜的电阻率与温度的关系, 温度范围从 10 K 到 300 K, 结果如图 5-8 所示。从图中可以看到, 我们所得到的 ZnO 薄膜具有很好的电学性质, 在室温下, 电阻率仅 0.02 Ω cm。在 260 K 处, 电阻突然变高, 然后下降形成一个峰。这个峰的形成原因还需进一步研究。

5.1.7 退火对 β -Ga₂O₃ 衬底上生长的 ZnO 薄膜性质的影响

我们研究了退火处理对 β -Ga₂O₃ 衬底上生长的 ZnO 薄膜性质的影响。退火温度为 800℃, 退火时间 1 小时。在经过退火处理之后, ZnO 薄膜从形态到性质均发生了变化。

5.1.7.1 退火对 β -Ga₂O₃ 衬底上生长的 ZnO 薄膜表面形貌的影响

对退火后的 ZnO 薄膜用 AFM 进行了观察, 结果如图 5-9 所示。从图中可以看到在经过退火处理后晶粒明显变大, 利用 XRD 数据和 Scherrer 公式 (公式 5-1) 计算的平均粒度结果为 59 nm, 与从图中估计的大小基本一致。虽然晶粒变大, 但是薄膜的平整度却有所改善, 从退火前的 11.621 nm 变为在退火后的 4.631 nm。

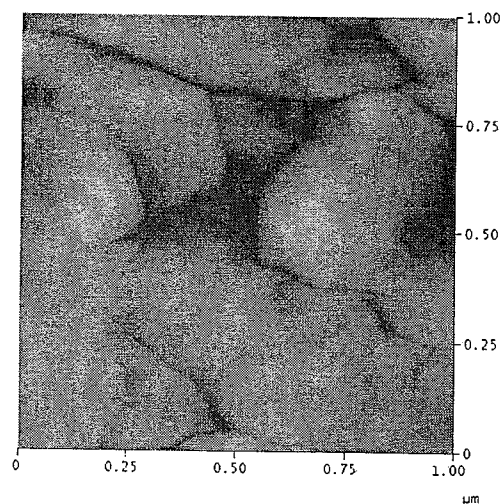


图 5-9 ZnO 薄膜经过退火处理后的 AFM 照片

5.1.7.2 退火对 β -Ga₂O₃ 衬底上生长的 ZnO 薄膜摇摆曲线的影响

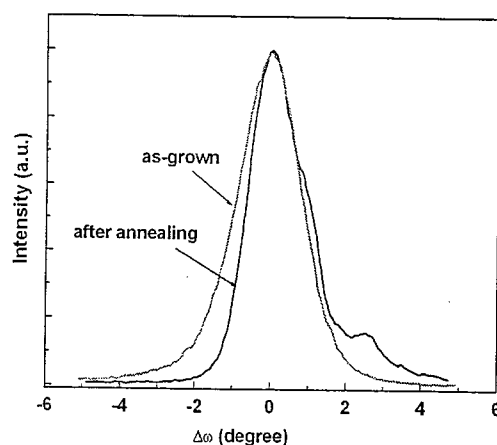


图 5-10 ZnO 薄膜经过高温退火前后的双晶摇摆曲线

经过高温退火处理之后，ZnO 薄膜的双晶摇摆曲线发生了明显的改变，半高全宽值（FWHM）从 1.69° 变为 1.48° ，并且摇摆曲线的形状也有较大变化，退火后的衍射峰形明显不对称，还有杂峰的出现。这表明 ZnO 薄膜的晶体结构在退火后发生了改变，退火影响了薄膜的结晶质量。

5.1.7.3 退火对 β -Ga₂O₃ 衬底上生长的 ZnO 薄膜光学带隙的影响

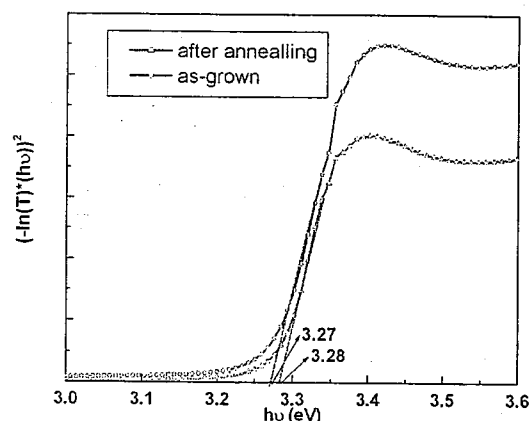


图 5-11 β -Ga₂O₃ 单晶衬底生长的 ZnO 薄膜的光学带隙在退火前后的变化

我们测试了退火后 ZnO 薄膜的吸收光谱，并根据公式 (5-3) 推算了 ZnO 的光学带隙，结果如图 5-11 所示。从图中我们可以看到，在经过退火处理之后，光学带隙有了微小的变化，从 3.27 eV 变为 3.28 eV，这表明退火对 ZnO 薄膜的光学带隙有一定的影响。

5.1.7.4 退火对 β -Ga₂O₃ 衬底上生长的 ZnO 薄膜光致发光谱的影响

在经过退火处理之后，ZnO 薄膜的 PL 谱有很大的变化，从包括近带边发射和深能级发射在内的三个峰变成了一个位于 2.38 eV 的宽带发射峰。这是一个很奇怪的现象。我们认为这种现象可能是由于 β -Ga₂O₃ 衬底中的 Ga³⁺ 在高温退火时进入到 ZnO 薄膜中，形成了 ZnGa₂O₄

($\text{ZnO} + \text{Ga}_2\text{O}_3 = \text{ZnGa}_2\text{O}_4$)，从而影响了 ZnO 薄膜的性质。为验证此观点，我们对退火后的 ZnO 薄膜进行了 XRD 分析，图 5-13 是部

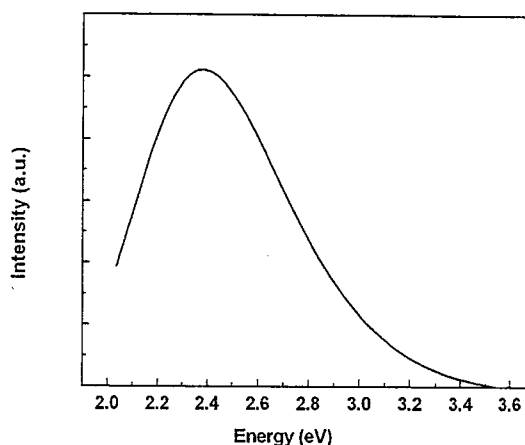


图 5-12 β -Ga₂O₃ 单晶衬底生长的 ZnO 薄膜退火后的 PL 谱

分放大后 XRD 的比较图。图中可以看到，退火后在 27.5° 和 31° 附近出现两个弱的衍射峰，比对标准 JCPDF 卡片后发现，这两个峰属于 $\text{Zn}_{0.907}\text{Ga}_{0.186}\text{O}_{1.186}$ (JCPDF No.48-0484)。由此可知，在 ZnO 薄膜中的确因为 β -Ga₂O₃ 衬底中 Ga^{3+} 的扩散而产生了新相，对 ZnO 薄膜的性质产生了影响。

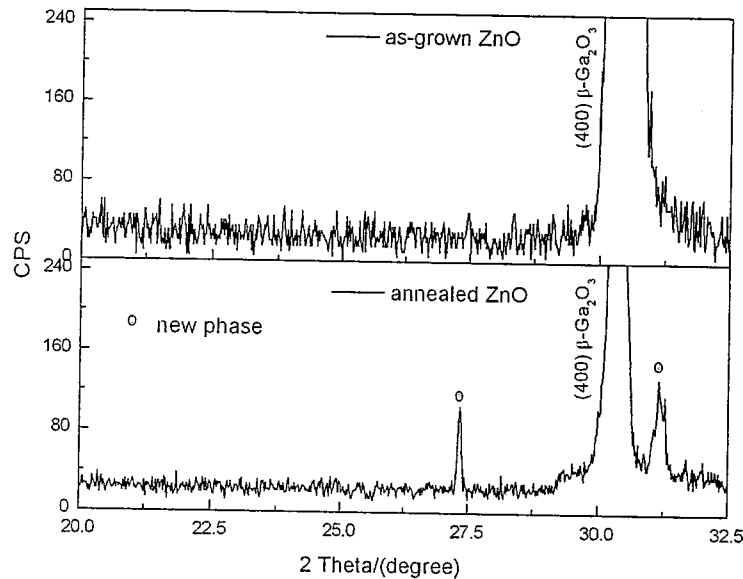


图 5-13 β -Ga₂O₃ 单晶衬底生长的 ZnO 薄膜退火前后的 X 射线衍射谱图比较

在 ZnO 薄膜中引入 Ga^{3+} ，会提高 ZnO 薄膜的导电性^[155]。那么我们退火后的样品的导电性是否因为 Ga^{3+} 的扩散而提高？我们利用范德堡法测试了退火后样品的电阻率，发现电阻率不但没有下降反而增高到仪器无法测量。这可能是因为在经过高温退火实验后， Ga^{3+} 在进入 ZnO 薄膜后没有形成替位缺陷，而是形成了新相 $\text{Zn}_{0.907}\text{Ga}_{0.186}\text{O}_{1.186}$ ，影响了 ZnO 薄膜的电导率。

5.2 β -Ga₂O₃ 衬底上 GaN 薄膜的外延生长

5.2.1 GaN 与 β -Ga₂O₃ 晶格匹配关系

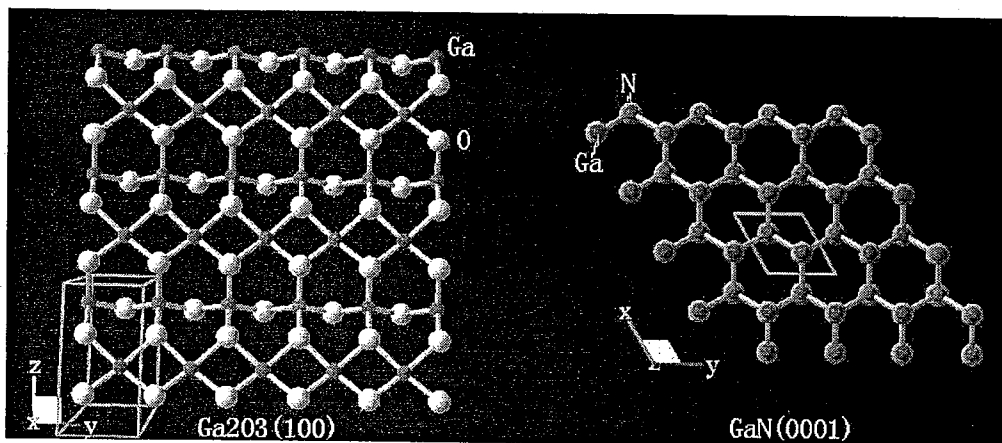


图 5-14 GaN (0001) 与 β -Ga₂O₃ (100) 的平面原子排列

图 5-14 表示的是 GaN (0001) 与 β -Ga₂O₃ (100) 的平面原子排列的示意图。与外延 ZnO 薄膜相类似, 当 GaN 外延在 (100) β -Ga₂O₃ 衬底表面时, 纤锌矿结构中的六边形与单斜结构中的四边形相遇, 必然会产生晶格失配。假定两晶体均是排列完整, 且不考虑 GaN 沿 c 轴旋转, 计算了 GaN (0001) 面与 β -Ga₂O₃ (100) 面的晶格失配率, 结果如图 5-15 所示: 在 b -轴方向上, 失配率为 -4.49%; 在 c -轴方向上, 失配率为 5.27%。

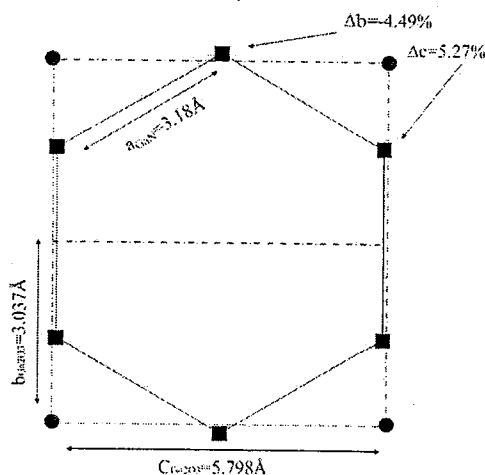


图 5-15 GaN (0001) 与 β -Ga₂O₃ (100) 的晶格失配率示意图

5.2.2 GaN 薄膜的制备

利用 MOCVD 方法在 β -Ga₂O₃ (100) 晶面上制备了 GaN 薄膜, 具体过程如下: (100) β -Ga₂O₃ 衬底放置在基座上, 衬底的温度通过下部的加热器及热电偶控制, Ga 源和 N 源主要由 H₂+NH₃+TMGa 所组成的主气流提供, 它高速通过石英喷嘴平行衬底通入, 另一路由 N₂+H₂ 组成的辅助气流垂直喷向衬底表面, 改变主气流方向, 使其与衬底充分接触, 生成 GaN 薄膜。最终在其上制备量子阱, 制成 LED, 图 5-16 即是 LED 横截面的示意图。

制备得到的 GaN 薄膜表面不够光滑, 这可能是由于衬底的抛光工艺和在该衬底上制备 GaN 薄膜的工艺参数还不熟悉所造成。在 GaN 基 LED 的 X 射线衍射谱 (如图 5-17 所示) 上除了 Ga₂O₃ <100>方向的三个衍射峰外, 只观察到位于 34.64 nm 处的 GaN (0004) 衍射峰, 表明在 β -Ga₂O₃ (100) 衬底上制备的 GaN 薄膜的方向为 <0001> 方向。

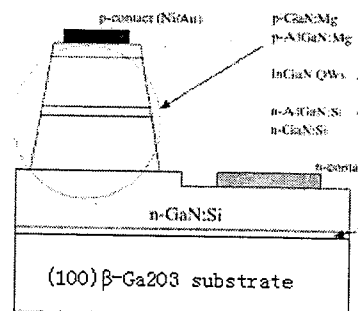


图 5-16 GaN 基 LED 横断面示意图

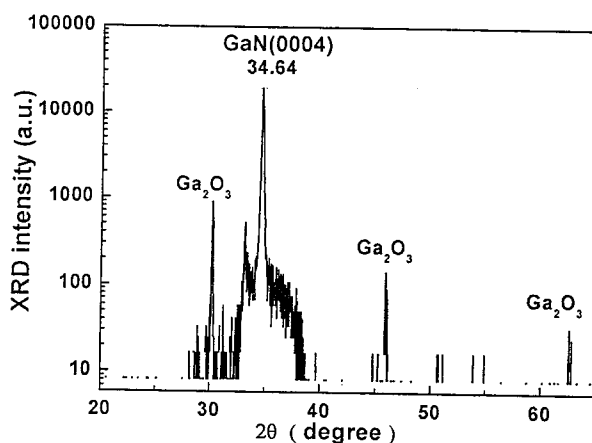


图 5-17 β -Ga₂O₃ (100) 衬底上制备的 GaN 基 LED 的 X 射线衍射谱

5.2.3 GaN 薄膜的光谱

虽然在 β -Ga₂O₃ (100) 衬底上制备的 GaN 薄膜的表面还不是很光滑, 但是在制成 LED 并在两极通入电流之后可以观察到 LED 发出的绿光, 如图 5-18。得到的 EL 光谱如图 5-19 所示, 发光峰位于 537 nm 的绿光范围。

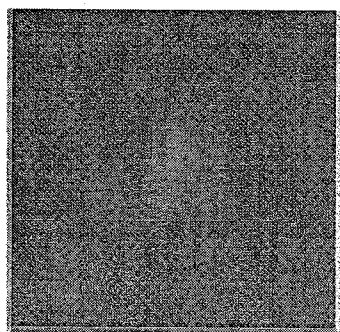


图 5-18 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (100) 衬底上制备的 GaN 基 LED 的发光照片

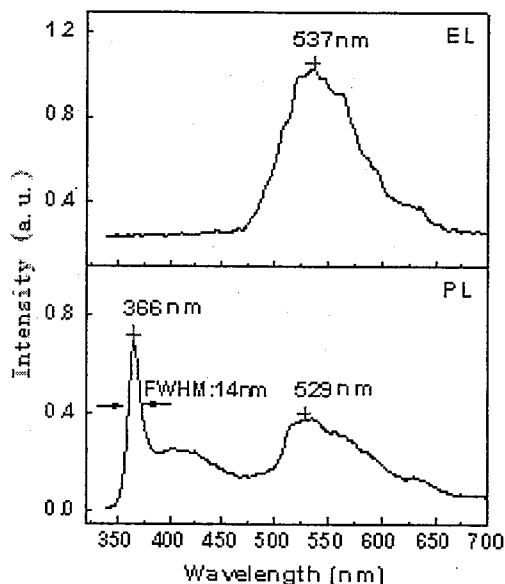


图 5-19 GaN 薄膜 EL 与 PL 光谱

对制备得到的 GaN 薄膜还测试了它的 PL 谱, 如图 5-19 所示。从图中可以看到位于 366 nm 的近带边 (NBE) 发射峰, 其 FWHM 仅为 14 nm。但是除近带边发射以外还可以观察到位于 529 nm 处的宽带深能级发射。前面我们提到 GaN 薄膜的质量通常可以用近带边发射强度与深能级发射强度的比例来判断, 从 PL 谱上我们可以看到二者之间的强度相差不大, 这说明 GaN 薄膜的质量还需要进一步提高, 薄膜的制备工艺仍需要改进。

5.3 本章小结

本章主要对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 衬底单晶的应用作了些探索工作, 在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (100) 衬底表面制备了 ZnO 薄膜和 GaN 薄膜。

利用 PLD 法在 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (100) 衬底单晶表面成功的外延了 ZnO 薄膜, 双晶摇摆曲线半高全宽为 1.69° 。PL 谱显示除了 3.28 eV 处半高全宽 (FWHM) 为 0.1046 eV 尖锐的强近带边发射峰, 还可以观察到位于 2.57 eV 和 2.14 eV 的弱且宽的深能级发射。利用光学吸收谱计算所得到的光学带隙值为 3.27 eV。电阻率测试表明在室温下, 电阻率仅 $0.02 \Omega \text{ cm}$ 。特别的是, 在经过高温退火处理之后, ZnO 薄膜的性质发生了改变, PL 谱上只观察到深能级发射而没有发现近带边发射。电阻率的测试发现 ZnO 薄膜从半导体变为绝缘体。经过分析发现在 ZnO 薄膜中由于 Ga 离子渗入而生成了新相 $\text{Zn}_{0.907}\text{Ga}_{0.186}\text{O}_{1.186}$, 影响了 ZnO 薄膜的电导率和 PL 谱。

利用 MOCVD 法在 β -Ga₂O₃ (100) 衬底单晶表面成功的外延了 GaN 薄膜, 并制成绿光 LED。GaN 的 PL 谱中可以清楚的看到位于 366 nm 的近带边 (NBE) 发射峰, 其 FWHM 仅为 14 nm。但是除近带边发射以外还可以观察到位于 529 nm 处较强的宽带深能级发射, 说明 β -Ga₂O₃ (100) 衬底上制备 GaN 薄膜的工艺还需要优化。

6 结论

本文对适合宽禁带半导体 GaN 薄膜生长的新型衬底— β -Ga₂O₃ 单晶进行了深入详细的研究, 分析了 β -Ga₂O₃ 单晶的生长条件、光学性能、电学性能、离子掺杂对性能的影响等, 并以 β -Ga₂O₃ 单晶为基底制备了两种复合衬底材料 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 和 GaN/ β -Ga₂O₃。最后对 β -Ga₂O₃ 单晶上生长 GaN 和 ZnO 薄膜做了初步尝试。下面对取得的主要研究结果、论文创新点以及进一步研究方向作一总结:

6.1 主要结论

1. 利用浮区法生长得到了高质量 β -Ga₂O₃ 单晶。解决了单晶生长的开裂问题, 能够稳定地生长超过 1 cm 的无宏观缺陷的单晶体。经过多次工艺改进, 晶体的双晶摇摆曲线的半高全宽 (Full width at half maximum, FWHM) 仅为 59.5 弧秒, 远远小于文献报道。成功控制生长工艺, 在 Ar 中生长得到高质量单晶体。研究了 β -Ga₂O₃ 单晶的光学性能。在 β -Ga₂O₃ 单晶的吸收光谱上观察到两个位于吸收截止边上的吸收肩, 并分析了该吸收肩的来源。在 β -Ga₂O₃ 单晶的荧光谱上, 除了紫外、蓝、绿光三种特征发光外, 还首次观察到了红光发射, 并进行了探究。研究了生长气氛对光谱的影响, 生长气氛不同, 只要通过挥发改变空位缺陷浓度, 影响晶体的光学性能。在不同的退火条件下, β -Ga₂O₃ 单晶的吸收光谱和荧光光谱也会因为退火所引起的空位缺陷浓度的改变而改变。研究了 β -Ga₂O₃ 单晶的电学性能, 结果表明 β -Ga₂O₃ 单晶的本征导电性来源于氧空位所带来的自由载流子导电, 并且其电导率的大小与方向有关。
2. 首次在 β -Ga₂O₃ 单晶中观察到了上转换发光。
3. 生长了不同浓度 Sn⁴⁺ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Sn 单晶, 研究了 Sn⁴⁺ 掺杂对 β -Ga₂O₃ 单晶性能的影响, 包括对光学性能, 电学性能的影响。结果表明 Sn⁴⁺ 掺杂能够抑制 β -Ga₂O₃ 单晶的部分发光; 电导率随着 Sn⁴⁺ 掺杂浓度的增加而增加。
4. 生长了不同浓度 Cr³⁺ 掺杂的 β -Ga₂O₃: Cr 单晶, 研究了它们的发光性能, 探索了它们作为荧光衬底的可能。

5. 利用气相传输平衡 (VTE) 技术在 β -Ga₂O₃ 单晶 (100) 表面生成 LiGaO₂ 薄膜, 构成 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃。研究表明 VTE 处理温度对 LiGaO₂ 的形成是关键因素: VTE 处理温度为 800℃ 时, VTE 反应开始进行, 并形成织构; 当温度升高到 1100℃, β -Ga₂O₃ 单晶表面形成高度<001>取向的 LiGaO₂ 薄膜。同时, VTE 温度越高复合衬底的透过率越高。高温退火处理使 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 复合衬底的 LiGaO₂ 薄膜随退火温度不同而呈现深浅程度不同的红色, 这是因为在 LiGaO₂ 薄膜内出现色心, 该色心主要与 Li 的挥发有关, 并且, 在不同退火温度下, Li 空位所处位置不同, 产生不同的色心。
6. 利用 PLD 方法在 β -Ga₂O₃ 衬底上制备了 ZnO 薄膜。研究了 β -Ga₂O₃ (100) 面与 ZnO(0001)面的失配率。详细研究了该 ZnO 薄膜的光学电学性质。在对 ZnO 薄膜退火处理之后发现因为有新相的生成, ZnO 薄膜的电导率下降, 光学性质也发生了改变。
7. 利用 MOCVD 方法在 β -Ga₂O₃ 衬底上制备了 GaN 薄膜。计算了 β -Ga₂O₃ (100) 面与 GaN(0001)面的失配率。详细研究了该 GaN 薄膜的光致发光谱和电致发光谱。
8. 将以 β -Ga₂O₃ 为衬底制备的 GaN 薄膜制成了 LED, 并被成功点亮, 发出绿光。

6.2 论文创新点

1. 该晶体是低对称性晶体, 其生长难度很大, 利用浮区法生长了高质量 β -Ga₂O₃ 单晶, 其双晶摇摆曲线的半高全宽值仅为 59.5 弧秒, 远小于目前文献报道的值。
2. 通过在 β -Ga₂O₃ 单晶中掺入 Cr³⁺, 获得了红光发射, 可望用于 GaN 器件的荧光衬底。
3. 首次利用气相传输平衡 (VTE) 技术在 β -Ga₂O₃ 单晶 (100) 表面生成 LiGaO₂ 薄膜, 成功地制备了 LiGaO₂/ β -Ga₂O₃ 复合衬底, 对新型衬底材料进行了有意义的探索。
4. 在 β -Ga₂O₃ 衬底上生长了 GaN、ZnO 薄膜, 为 β -Ga₂O₃ 衬底材料的应用积累了有意义的数据。

6.3 需进一步研究的问题

1. β -Ga₂O₃ 单晶的大尺寸生长还需要进一步研究, 寻找其他可行的大尺寸单晶的生长方法。可以尝试提拉法生长和温梯法生长。但无论是那种方法解决 β -Ga₂O₃ 的高温挥发是一个关键的技术难题。在提拉法中可以通入适量的 CO₂ 解决, 在温梯法中可以利用密封坩埚来解决 β -Ga₂O₃ 对石墨电极的影响。
2. β -Ga₂O₃ 单晶的导电性能与生长气氛之间的关系还需要进一步研究, 寻找能准确控制其电导率的方法。
3. 过渡金属离子掺杂 β -Ga₂O₃ 单晶发光现象需要进一步研究, 制备黄色荧光衬底。
4. 在 β -Ga₂O₃ 单晶上制备 ZnO 的工艺还需要改进, 以求得到高质量的 ZnO 薄膜, 沉积时衬底温度是否影响电导率, 需要进一步研究。 β -Ga₂O₃ 单晶上 ZnO 薄膜退火工艺对电导率的影响是怎样的关系需要进一步确定。
5. β -Ga₂O₃ 单晶上制备 GaN 工艺仍需要改进, 以便得到高质量的 GaN 薄膜。