

In:Ga₂O₃ 氧化物半导体晶体的生长与性能研究

唐慧丽^{1,2}, 吴庆辉^{2,3}, 罗 平^{1,2}, 王庆国^{1,2}, 徐 军^{1,2}

(1. 同济大学 物理科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海蓝宝石晶体工程技术研究中心(筹), 上海 201800; 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘 要: β -Ga₂O₃ 晶体是一种新型宽禁带氧化物半导体材料, 本征导电性差。为了在调控导电性能的同时兼顾高的透过率和结晶性能, 离子掺杂是一种有效的途径。采用光学浮区法生长出 $\phi 8\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 蓝色透明 In:Ga₂O₃ 晶体, 晶体具有较高的结晶完整性。In³⁺ 离子掺杂后, β -Ga₂O₃ 晶体在红外波段出现明显的自由载流子吸收, 热导率稍有减小。室温下, In:Ga₂O₃ 晶体的电导率和载流子浓度分别为 $4.94 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 和 $1.005 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, 其值高于 β -Ga₂O₃ 晶体约 1 个数量级。In:Ga₂O₃ 晶体电学性能对热处理敏感, 1200℃ 空气气氛和氩气气氛退火后电导率降低。结果表明, In³⁺ 离子掺杂能够调控 β -Ga₂O₃ 晶体的导电性能。

关 键 词: In:Ga₂O₃ 晶体; 浮区法; 电导率

中图分类号: O78 文献标识码: A

Growth and Property of In:Ga₂O₃ Oxide Semiconductor Single Crystal

TANG Hui-Li^{1,2}, WU Qing-Hui^{2,3}, LUO Ping^{1,2}, WANG Qing-Guo^{1,2}, XU Jun^{1,2}

(1. School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China 2. Shanghai Engineering Research Center for Sapphire Crystals, Shanghai 201800, China; 3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: β -Ga₂O₃ crystal is a novel oxide semiconductor with wide bandgap, but its intrinsic conductive capability is poor. Ion doping is an effective way to regulate conductivity, transparency and crystallinity of the crystal. Transparent blue In:Ga₂O₃ single crystal with the dimension of $\phi 8\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ was grown by optical floating zone method. The as-grown crystal is of good crystallization quality. After doping In³⁺ ion, β -Ga₂O₃ crystal has strong infrared absorption, and its thermal conductivity slightly decreases. At room temperature, the electrical conductivity and carrier concentration of as-grown In:Ga₂O₃ crystal are $4.94 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ and $1.005 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, respectively, which are approximately one order magnitude higher than that of undoped β -Ga₂O₃ crystal. The electrical property of In:Ga₂O₃ crystal is sensitive to heat treatment. After annealing at 1200℃ in air or in argon, its electrical conductivity decreases. These experimental results suggest that In³⁺ ion doping can improve the electrical property of β -Ga₂O₃ single crystal.

Key words: In:Ga₂O₃ single crystal; optical floating zone method; electrical conductivity

收稿日期: 2016-07-28; 收到修改稿日期: 2016-08-26

基金项目: 国家自然科学基金(91333106); 上海科委科技攻关项目(13521102700); 上海蓝宝石晶体工程技术研究中心(筹)(14DZ2252500); 中央高校基本科研业务费专项资金(2015KJ040, 1370219229)

National Natural Science Foundation of China (91333106); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (13521102700); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (14DZ2252500); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2015KJ040, 1370219229)

作者简介: 唐慧丽(1982-), 女, 副教授. E-mail: tanghl@tongji.edu.cn

通讯作者: 徐 军, 教授. E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn

β - Ga_2O_3 晶体是一种新型宽禁带氧化物半导体材料,具有独特的紫外透过特性。作为GaN的衬底材料, β - Ga_2O_3 具有三大主要衬底的优点:氮化处理与GaN晶格零失配、SiC的导电性和蓝宝石的透光性等,是一种理想的GaN衬底材料。 β - Ga_2O_3 晶体可用于适合大驱动电流的高功率LED、各种传感器元件、摄像元件等。此外, β - Ga_2O_3 具有高的击穿电场强度(8 MV/cm),有望应用于高耐压性和低损耗的功率半导体元件。

β - Ga_2O_3 晶体是目前禁带宽度最大的透明导电材料,禁带宽度为4.8 eV^[1-2]。晶体结构由 $[\text{GaO}_6]$ 八面体构成的双链沿b轴方向排列,链间以 $[\text{GaO}_4]$ 四面体相连接,形成所谓的“金红石带”,利于自由电子的移动^[3]。 β - Ga_2O_3 晶体的本征导电能力相对较差,本征导电主要来源于晶体内部氧空位缺陷所带的自由电子^[4-5]。为了满足高性能光电器件的应用需求,在调控 β - Ga_2O_3 晶体导电性能的同时还要兼顾高的透过率和结晶性能,离子掺杂是一种有效的途径。Suzuki等^[6]制备出 $\text{Sn}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 晶体,其电阻率可达 $4.27 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $2.26 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,摇摆曲线FWHM值为43",可见光波段透过率约85%。Villora等^[7]采用 Si^{4+} 离子掺杂可以有效调控 β - Ga_2O_3 晶体的电导率,实现自由载流子浓度在 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 量级可控。目前,通过掺杂异价离子提高 β - Ga_2O_3 晶体导电性能的研究较多^[8-12],如掺杂 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Si^{4+} 、 Ti^{4+} 及 W^{6+} 离子。考虑到镓与铟同为IIIA族元素, In_2O_3 与 Ga_2O_3 均为透明半导体材料, In_2O_3 的禁带宽度小,并且由 Ga_2O_3 - In_2O_3 的相平衡关系可知,当 $x < 0.43$ 时形成的 $\text{Ga}_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ 固溶体具有与 β - Ga_2O_3 相同的晶体结构^[13]。鉴于此,本工作采用光学浮区法生长了 $\text{In}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 晶体,研究 In^{3+} 离子掺杂对其光学、热学和电学性能的影响。同时考虑到大部分GaN基器件是在衬底温度约1100℃条件下制备的^[8],初步研究了热退火处理对 $\text{In}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 晶体光电性能的影响。

1 实验方法

采用光学浮区法生长掺杂浓度为6mol%的 $\text{In}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 晶体。将高纯 β - Ga_2O_3 (99.99%)和 In_2O_3 (99.99%)粉末按配比称量,依次将原料、玛瑙研磨球、无水乙醇放入球磨罐,在300 r/min转速下混合研磨12 h。烘干后的原料在230 MPa等静压下保压15 min成型,再经空气氛1400℃烧结20 h获得 $\text{In}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 陶瓷料棒。晶体生长采用干燥空气气氛,生长方向平行于(100)解理面,生长速率4~5 mm/h,上

下转轴旋转速率15 r/min,晶体生长结束后经2 h冷却至室温。晶体样品在空气气氛和氩气气氛下退火处理的工艺参数为1200℃,恒温时间3 h,升降温速率70℃/h。

采用日本Rigaku公司X射线粉末衍射仪测试样品物相组成,测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 辐射,工作电压40 kV、工作电流100 mA,扫描步长0.02°。采用日本JASCO公司V-570型UV/VIS/NIR光谱仪测试样品吸收光谱,波长测量范围200~1600 nm,样品厚度2 mm。采用德国Netzsch公司激光热导仪测试样品热导率,样品尺寸4 mm×4 mm×0.5 mm,双面均匀涂覆石墨遮光层。采用德国Novocontrol公司阻抗谱仪测试样品电导率,PPMS综合物性测量仪测试样品霍尔电阻,磁场强度5 T。由于 β - Ga_2O_3 基片主要应用其(100)面,且为主解理面,以上测试的样品均为(100)面 $\text{In}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 晶片。

2 结果与讨论

2.1 晶体生长和物相分析

图1是浮区法生长获得的透明蓝色 $\text{In}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 晶体,尺寸为 $\phi 8 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$,晶体无宏观裂纹和气泡,在He-Ne激光器照射下无散射光路,晶体侧面显露面经X射线定向为(100)面。

晶体粉末的XRD图谱如图2所示,图中所有衍射峰均可用JCPDS(43-1012)标准卡片指标化,表明生长得到的 $\text{In}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 晶体结构为单斜晶系(C2/m)的 β 相 Ga_2O_3 ,且晶体具有较高的结晶度。通过Jade软件计算出 $\text{In}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的晶胞参数为 $a=1.22396 \text{ nm}$, $b=0.30454 \text{ nm}$, $c=0.58070 \text{ nm}$, $V=0.2101916 \text{ nm}^3$, $\alpha=\gamma=90.0^\circ$, $\beta=103.8165^\circ$ 。由于 In^{3+} 离子半径(0.08 nm)大于 Ga^{3+} 离子半径(0.062 nm), In^{3+} 离子掺杂会导致晶胞参数有所增大。

2.2 吸收光谱

图3是 $\text{In}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 和 β - Ga_2O_3 晶体的吸收光谱对比图。掺杂 In^{3+} 离子后, $\text{In}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 晶体出现明显的红外

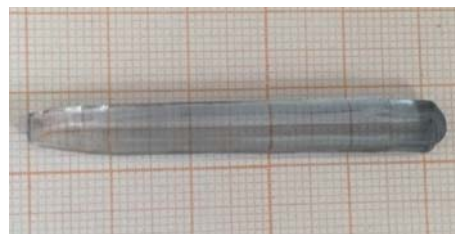
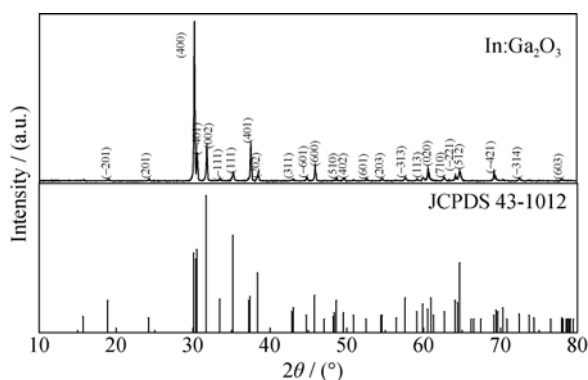
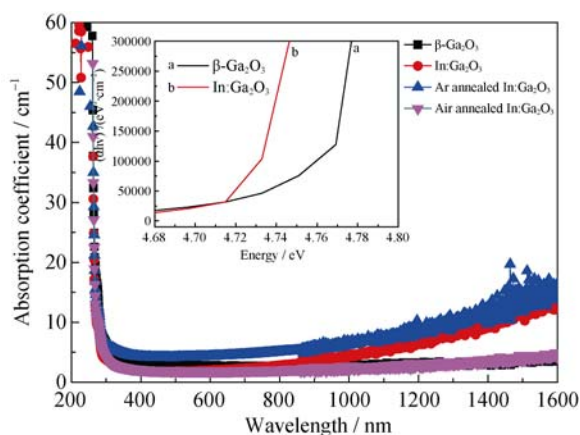


图1 $\text{In}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的宏观照片

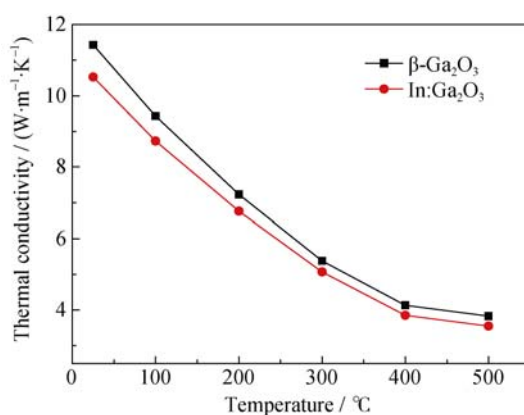
Fig. 1 Photograph of as-grown $\text{In}:\text{Ga}_2\text{O}_3$ crystal

图2 In:Ga₂O₃ 晶体粉末的 XRD 图谱Fig. 2 XRD pattern of In:Ga₂O₃ crystal powder图3 In:Ga₂O₃ 和 β-Ga₂O₃ 晶体的吸收光谱图Fig. 3 Absorption spectra of In: Ga₂O₃ and β-Ga₂O₃ crystals

吸收, 这种红外吸收来源于自由载流子吸收, 晶体呈现蓝色。In₂O₃ 的禁带宽度为 3.6~3.75 eV, In³⁺ 掺杂在 β-Ga₂O₃ 禁带中形成一个中间带隙能级^[14], 导致 In:Ga₂O₃ 晶体相对于 β-Ga₂O₃ 晶体的吸收边发生红移, 光学带隙由 4.763 eV 减小至 4.712 eV。样品在 1200℃ 空气气氛恒温 3 h 退火后, In:Ga₂O₃ 晶体内部氧空位缺陷大幅减少, 红外波段吸收消失, 样品由蓝色变为无色。样品在 1200℃ 氩气气氛恒温 3 h 退火后, In:Ga₂O₃ 晶体红外波段的吸收强度未见明显减弱, 表明非氧化气氛退火不会显著减少晶体内部的氧空位缺陷和自由载流子浓度, 这与观察到的氩气气氛退火后的样品蓝色无明显变化相一致。

2.3 热学性能

对于高压开关晶体管、高功率 LED 器件, 高效释放多余的热量至关重要, 因此热导率是半导体材料的关键热学指标。图 4 为 β-Ga₂O₃ 和 In:Ga₂O₃ 晶体在 25~500℃ 的热导率曲线。室温下, β-Ga₂O₃、In:Ga₂O₃ 晶体的热导率分别为 11.43 和 10.53 W/(m·K), 随着温度升高热导率减小。半导体材料的热导率包括声子热导率和载流子热导率两部分, 主要由声子

图4 In:Ga₂O₃ 和 β-Ga₂O₃ 晶体热导率曲线Fig. 4 Thermal conductivity curves of In:Ga₂O₃ and β-Ga₂O₃ crystals vs temperature

热导率决定。随着温度升高, 声子的振动能量加大, 频率加快, 碰撞增多, 声子的平均自由程减小, 因此, In:Ga₂O₃ 晶体的热导率随温度上升呈降低趋势。掺入 In³⁺ 离子后, β-Ga₂O₃ 晶格发生畸变, 有序度降低, 声子平均自由程减小, 因而 In:Ga₂O₃ 比 β-Ga₂O₃ 的热导率稍有减小。

2.4 电学性能

虽然 β-Ga₂O₃ 晶体在结构上具有导电基础, 但其禁带宽度较大, 本征缺陷浓度低, 本征导电性差。采用离子掺杂能够改变缺陷的结构, 从而提高 β-Ga₂O₃ 晶体的导电性能。图 5 是 β-Ga₂O₃ 和退火前后 In:Ga₂O₃ 晶体的电导率温度曲线。在 -70℃~140℃ 温度区间, β-Ga₂O₃ 晶体的电导率由 2.7×10^{-5} S/cm 增大至 3.5×10^{-4} S/cm, In:Ga₂O₃ 晶体的电导率由 2.7×10^{-4} S/cm 增大至 1.3×10^{-3} S/cm。掺杂 In³⁺ 离子后, In:Ga₂O₃ 晶体比 β-Ga₂O₃ 晶体的电导率提高 1 个数量级, 可能与掺杂后在禁带中形成了中间带隙能级和氧空位缺陷浓度增加有关。表 1 列出了霍尔效应测试的载流子浓度。室温下, β-Ga₂O₃ 晶体的载流子浓度为 1.208×10^{15} cm⁻³, In:Ga₂O₃ 晶体的载流子浓度提高至 10^{16} cm⁻³ 数量级。氩气气氛退火后, In:Ga₂O₃ 晶体的载流子浓度稍有减小, 但仍高于 β-Ga₂O₃ 晶体; 空气气氛退火后, In:Ga₂O₃ 晶体内部氧空位缺陷数量显著减少, 其载流子浓度与 β-Ga₂O₃ 晶体接近。由于电导率与载流子浓度和迁移率成正比, 空气气氛和氩气气氛退火后, 载流子浓度降低; 并且退火处理增加了自由载流子在晶格内产生散射的几率, 载流子迁移率降低, 从而导致退火后 In:Ga₂O₃ 晶体的电导率大幅降低。ICP-OES 测试表明晶体样品中 In³⁺ 离子的掺杂浓度仅为 0.75 mol%, 尽管原料棒中大部分 In³⁺ 在晶体生长过程中发生挥发, 晶体中掺入的痕量 In³⁺ 离子足以增加传导电子的数量, 从而提高 β-Ga₂O₃ 晶体的导电性能。

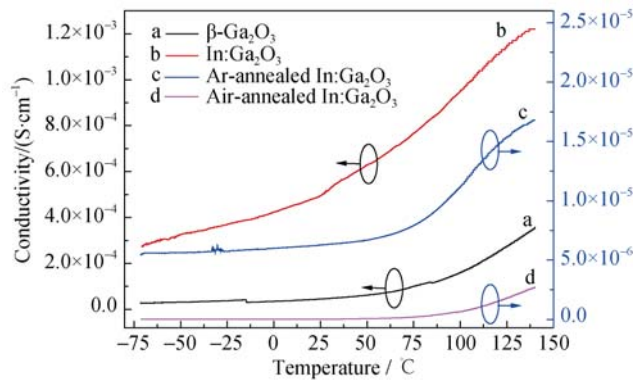


图 5 In:Ga₂O₃ 和 β-Ga₂O₃ 晶体的电导率温度曲线
Fig. 5 Electrical conductivity curves of In:Ga₂O₃ and β-Ga₂O₃ crystals vs temperature

表 1 In:Ga₂O₃ 和 β-Ga₂O₃ 晶体霍尔测试结果
Table 1 Hall test results of In:Ga₂O₃ and β-Ga₂O₃ crystals

Sample	Temperature / °C	Hall resistance / (cm ³ ·C ⁻¹)	Carrier concentration / cm ⁻³
β-Ga ₂ O ₃	25	5173.14	1.208×10 ¹⁵
	50	5236.62	1.194×10 ¹⁵
	75	5082.47	1.230×10 ¹⁵
	100	5227.01	1.196×10 ¹⁵
In:Ga ₂ O ₃	25	621.61	1.005×10 ¹⁶
	50	599.77	1.042×10 ¹⁶
	75	591.78	1.056×10 ¹⁶
	100	585.72	1.067×10 ¹⁶
Ar annealed In:Ga ₂ O ₃	25	1523.65	4.102×10 ¹⁵
	50	1519.94	4.112×10 ¹⁵
	75	1509.66	4.140×10 ¹⁵
	100	1499.88	4.167×10 ¹⁵
Air annealed In:Ga ₂ O ₃	25	5178.85	1.207×10 ¹⁵
	50	5066.33	1.234×10 ¹⁵
	75	5029.81	1.243×10 ¹⁵
	100	5025.70	1.244×10 ¹⁵

3 结论

利用光学浮区法生长出 $\phi 8\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 透明蓝色 In:Ga₂O₃晶体, 晶体中In³⁺离子的掺杂浓度为0.75mol%, 晶体具有较高的结晶完整性。与β-Ga₂O₃相比, In:Ga₂O₃晶体存在明显的红外吸收, 热导率稍有降低, 电导率和载流子浓度均提高1个数量级。In:Ga₂O₃晶体的光学和电学性能对热处理较敏感, 高温非还原气氛退火后, 晶体内部载流子浓度减小, 电导率降低。实验结果表明, In³⁺离子掺杂可以提高β-Ga₂O₃晶体的导电性能。

参考文献:

[1] ZHANG JUN-GANG, LI BIN, XIA CHANG-TAI, *et al.* Growth and spectral characterization of β-Ga₂O₃ single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, **67**(12): 2448–2451.

[2] CHEN WEI-CHAO, TANG HUI-LI, LUO PING, *et al.* Research progress of substrate materials used for GaN-based light emitting diodes. *Acta Physica Sinica*, 2014, **63**(6): 068103–1–13.

[3] ZHANG JUN-GANG, LI BIN, XIA CHANG-TAI, *et al.* Single crystal β-Ga₂O₃: Cr grown by floating zone technique and its optical properties. *Sci. China Ser. E-Tech. Sci.*, 2007, **50**(1): 1–6.

[4] YAMAGA MITSUO, VÍLLORA ENCARNACIÓN-G, SHIMAMURA KIYOSHI, *et al.* Donor structure and electric transport mechanism in β-Ga₂O₃. *Physical Review B*, 2003, **68**(15): 155207-1-9.

[5] UEDA NAOYUKI, HOSONO HIDEO, WASEDA RYUTA, *et al.* Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β-Ga₂O₃ single crystals. *Applied Physics Letters*, 1997, **70**(26): 3561–3563.

[6] SUZUKI N, OHIRA S, TANAKA M, *et al.* Fabrication and characterization of transparent conductive Sn-doped β-Ga₂O₃ single crystal. *Physica Status Solidi (c)*, 2007, **4**(7): 2310–2313.

[7] VÍLLORA ENCARNACIÓN-G, SHIMAMURA KIYOSHI, YOSHIKAWA YUKIO, *et al.* Electrical conductivity and carrier concentration control in β-Ga₂O₃ by Si doping. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(20): 202120-1-3.

[8] OHIRA SHIGEO, SUZUKI NORIHITO, ARAI NAOKI, *et al.* Characterization of transparent and conducting Sn-doped β-Ga₂O₃ single crystal after annealing. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(17): 5763–5767.

[9] ZHANG XIAO-YAO, XIE JIAN-JUN, XIA CHANG-TAI, *et al.* Growth and properties of Sn: β-Ga₂O₃ single crystal by optical floating zone method. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, **44**(9): 2354–2358.

[10] SHIMAMURA KIYOSHI, VÍLLORA ENCARNACIÓN-G, UJIE TAKEKAZU, *et al.* Excitation and photoluminescence of pure and Si-doped β-Ga₂O₃ single crystals. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(20): 201914-1-3.

[11] GUO YAN-RUI, YAN HUI-YU, SONG QING-GONG, *et al.* First-principles study on electronic structure and optical properties of Ti-doped β-Ga₂O₃. *Materials Review B*, 2015, **29**(4): 142–149.

[12] ZHENG SHU-WEN, FAN GUANG-HAN, HE MIAO, *et al.* Theoretical study of the effect of W-doping on the conductivity of β-Ga₂O₃. *Acta Physica Sinica*, 2014, **63**(5): 057102–1–7.

[13] EDWARD DOREEN-D, FOLKINS POLLYANNA-E, MASON THOMAS-O. Phase equilibria in the Ga₂O₃-In₂O₃ system. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, **80**(1): 253–257.

[14] TIAN WEI, ZHI CHUN-YI, ZHAI TIAN-YOU, *et al.* In-doped Ga₂O₃ nanobelt based photodetector with high sensitivity and wide-range photoresponse. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(34): 17984–17991.