

# 溅射温度调制氧化镓生长结构及光透射

刘毅<sup>1</sup>, 韦素芬<sup>1</sup>, 单婵<sup>1</sup>, 吴梦春<sup>1</sup>, 陈红霞<sup>1</sup>, 刘璟<sup>1</sup>, 李明逵<sup>2</sup>

(1. 集美大学海洋信息工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 三安光电股份有限公司, 福建 厦门 361009)

**[摘要]** 采用射频磁控溅射法, 在(0001)蓝宝石衬底上制备了超宽带隙  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜。在功率 200 W、用时 20 min、氧气和氩气气氛(氧气 2.5%)总流量 40 mL/min, 以及不同的溅射温度(25 °C(室温)、200 °C、300 °C、400 °C、500 °C、600 °C)下, 分别制备了  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜。发现随着温度从室温到 600 °C, 薄膜结构与溅射温度有强相关关系。扫描电子显微镜(SEM)测试结果显示, 当溅射温度在 200 ~ 300 °C,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜截面逐渐产生柱状结构, 且柱状结构随温度升高而变得更明显, 即柱径和边缘间隙随温度升高而减小, 当温度升高到 400 °C 及以上, 柱状结构开始转变为连续薄膜结构。X 射线衍射(XRD)结果显示, 升高温度对于柱状结构转变的影响与 SEM 测试结果一致。用薄膜生长机制模型(SK 生长模型)来解释柱状结构的出现、生长、消失的机制, 提出光波导的概念来阐释柱状结构在蓝光频段具更高透光性的原因, 突显氧化镓作为蓝光 LED 钝化层的应用优势。

**[关键词]** 薄膜; 磁控溅射; 氧化镓; 柱状结构; 溅射温度; 光波导

**[中图分类号]** TN 04

## Modulation of $\text{Ga}_2\text{O}_3$ Growth Structure and Optical Transmittance by Sputtering Temperature

LIU Yi<sup>1</sup>, WEI Sufen<sup>1</sup>, SHAN Chan<sup>1</sup>, WU Mengchun<sup>1</sup>,

CHEN Hongxia<sup>1</sup>, LIU Jing<sup>1</sup>, LEE Mingkwei<sup>2</sup>

(1. School of Ocean Information Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. San'an Optoelectronics CO., Ltd., Xiamen 361009, China)

**Abstract:** The ultra-wide bandgap  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films were deposited on a (0001) sapphire substrate by radio frequency magnetron sputtering. The  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films were prepared at a power of 200 W, a time of 20 min, and a total flow rate of 40 mL/min in an oxygen and argon atmosphere (2.5% oxygen ratio) at the different sputtering temperatures, (25 °C (room temperature, RT), 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C and 600 °C). Analyzing the results of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) at different temperatures, it is observed that the film structure is strongly related to the sputtering temperature as the temperature goes from room temperature to 600 °C SEM results show that, when the sputtering temperature is between 200 °C and 300 °C, the cross-section of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  film gradually produces the column-like structures. And the growth of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  column becomes distinguishing with the increase of temperature, that is to say, the column-size and

**[收稿日期]** 2021-11-30

**[基金项目]** 福建省科技厅高校对外合作项目(2020I0022); 福建省自然科学基金青年项目(2020J05151, 2020J0515)。

**[作者简介]** 刘毅(1999—), 男, 硕士生, 从事宽禁带半导体材料与器件方向研究。通信作者: 韦素芬(1976—), 女, 博士, 副教授, 从事电路与系统设计、纳米器件工艺和建模方向研究。E-mail: weisufen@jmu.edu.cn

boundary-gap decrease with the increase of temperature. When the temperature further rises to 400 °C and above, the column-like structure begins to transform into a continuous film structure. The XRD results show that the effect of temperature increase on the transformation of the column-like structure is consistent with the SEM results. The thin-film formation mechanism model (SK growth model) was used to explain the appearance, the growth and the disappearance of the column-like structure. Then the relationship between the light transmittance and the column-like structure was analyzed. An optical wave guide (OWG) was used to explain well the reason why column-like structure has higher light transmittance in blue light band, highlighting the advantages of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  as the passivation layer of blue light LED.

**Keywords:** thin film; magnetron sputtering;  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ; column-like structure; sputtering temperature; optical waveguide

## 0 引言

宽禁带半导体材料因其在发光器件、功率器件和探测器等领域的重要潜在应用能力而成为近些年来研究的热点。在所有宽禁带半导体材料中,氧化镓( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )因具有超大禁带宽度、化学稳定性和物理稳定性而得到极广泛的讨论和研究<sup>[1]</sup>。氧化镓薄膜的性能在很大程度上取决于其结构。氧化镓包含 5 种晶相: $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  和  $\varepsilon$  相<sup>[2]</sup>。其中,具有单斜结构的  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  是最稳定的晶相,所有其他亚稳相的氧化镓在特定温度条件下进行热处理均可转变成  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ <sup>[3]</sup>。不同晶相的形成会受衬底晶格结构和生长温度的影响。通常在高温生长条件下,在不同衬底上沉积制备  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜都会转化为  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的禁带宽度在 4.9 eV 左右,对应的吸收波长为 253 nm,处在太阳光盲区(240 ~ 290 nm)波段中,是制备太阳光盲深紫外光电探测器的理想材料<sup>[4]</sup>。此外, $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜在可见光频段有良好透光性,且禁带宽度大,使其具有耐受高反向击穿电压的特性。因此, $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜作为 GaN 发光二极管顶层的钝化层,有突出的应用优势<sup>[4]</sup>。

在沉积氧化物薄膜的不同制备方法中,磁控溅射是一种成熟的技术,无污染,成本低,且适用于大面积成膜制备,是工业过程中的首选方法之一<sup>[6]</sup>。磁控溅射技术可准确地再现均匀成分和化学计量比,实现更好的台阶覆盖率和厚度均匀性<sup>[7]</sup>。而且,磁控溅射技术并不依赖复杂的前驱体分子反应,而是纯粹依赖物理动量传递过程。此外,溅射技术更便于对未掺杂和掺杂  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的沉积进行热动力学研究。激光脉冲沉积和分子束外延等其他物理气相过程,尽管也不涉及许多复杂的前驱体,但相比较而言,磁控溅射是一种速度更快、成本更低的方法。

多数基于  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的研究会使用高纯度 Ar,在 300 ~ 600 °C 的衬底温度下,通过磁控溅射或脉冲激光技术,沉积在(0001)面蓝宝石衬底上,制备出  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜<sup>[8-9]</sup>。Sun 等<sup>[10]</sup>在 500 °C 下,利用磁控溅射技术在蓝宝石衬底上沉积了  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜,平均透射率大于 90% 且光学带隙为 4.68 ~ 4.94 eV。文献[11-12]也得到了相似的结果。这些报道主要是优化薄膜生长中的衬底温度,而在其他研究中,发现在室温下溅射沉积的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜均为非晶态。有研究<sup>[13]</sup>发现  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的性质是会随所用的生长方法和工艺参数的不同而变化,这可能是伴随薄膜生长而出现缺陷的性质会因薄膜生长方法不同而变化。早期关于  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的研究表明,薄膜在还原条件下形成半导体,而在氧化条件下形成绝缘体<sup>[14-15]</sup>。因此,研究在各种条件下制备的薄膜性质非常重要。

本研究采用磁控溅射的射频模式,基于双面抛光(0001)面蓝宝石衬底,在不同溅射温度下制备  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜。保持本底真空、工作压力、溅射功率、时长、气氛等工艺参数不变,仅改变溅射温度,通过扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)量测技术,研究了不同溅射温度对沉积  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜生长模式、表面形貌及晶体结构的影响。

1 制备方法

1.1 薄膜沉积

氧化镓陶瓷靶材（纯度 99.99%，直径为 60 mm，厚度为 3 mm）及双面抛光的（0001）蓝宝石衬底（ $\Phi 50.8\text{ mm} \times 430\text{ }\mu\text{m}$ ）由北京翠铂林有色金属技术开发中心提供。MSP-300BI 型磁控溅射镀膜机购自北京创世威纳科技有限公司。图 1 是磁控溅射系统的示意图，靶材安装在溅射室的上侧，靶材与衬底之间的垂直距离为  $(8 \pm 2)\text{ cm}$ 。

衬底清洗过程：将蓝宝石衬底依次用去离子水 5 min—丙酮 10 min—去离子水 5 min—无水乙醇 10 min—去离子水 5 min 进行超声波清洗，去除衬底表面的各种杂质，然后再用氮气枪吹扫干净衬底。将洗净的蓝宝石衬底放在衬底盘上并迅速放入溅射腔室中。关闭腔室，将溅射腔室的本底真空抽至  $4.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  后，通入高纯度（ $\geq 99.999\%$ ） $\text{Ar}_2$ （39 mL/min）和  $\text{O}_2$ （1 mL/min），使氧体积分数为 2.5%，溅射时工作压力 0.8 Pa，溅射时长 20 min。溅射采用射频模式，功率 200 W。溅射温度（衬底温度）分别设置为 25℃（室温 room teperature, RT）、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃。在正式溅射前，打开加热程序把温度升至相应的溅射温度值，关闭靶材挡板进行预溅射，以除去  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  陶瓷靶表面的污染杂质。由此制备出 6 组不同溅射温度下的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜。沉积参数见表 1。

表 1  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的沉积参数

Tab. 1 The parameters deposition of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  films

工艺参数 Parameter	设置值 Value
靶材 Target	$\text{Ga}_2\text{O}_3$ (99.99%)
本底真空 Back pressure /Pa	$4.0 \times 10^{-4}$
工作压力 Work pressure/Pa	0.8
射频功率 RF power/W	200
溅射时长 Sputtering time /min	20
靶-样距离	8
Target-Substrate distance /cm	
氩气流量 Ar flow rate/( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	39
氧气流量 $\text{O}_2$ flow rate/( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	1
溅射温度	25、200、300、
Sputtering temperature/℃	400、500、600

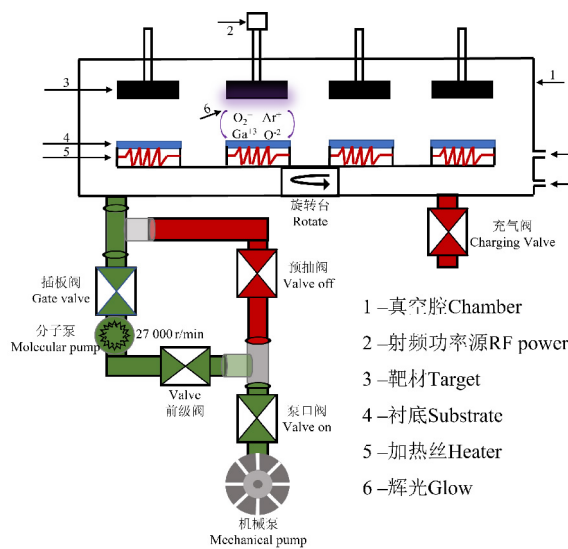


图 1 MSP-300BI 磁控溅射系统  
Fig.1 Schematic of the MSP-300BI magnetron sputtering system

1.2 特性量测

采用英国 Carl Zeiss 公司生产的 Sigma500 型附带能谱仪的扫描电子显微镜来观察薄膜的表面形貌及横截面形貌，加速电压为 5 kV，并用面分布扫描方式来量测沉积氧化镓薄膜的成分组成。使用日本津岛公司生产的 XRD-6100 型 X 射线衍射仪进行物相分析，选择的 X 射线源是  $\text{Cu-K}_\alpha$ ，管电压和管电流分别为 40 kV、40 mA。衍射仪采用  $\omega$ - $2\theta$  连续扫描模式， $2\theta$  扫描范围为  $5^\circ \sim 80^\circ$ ，扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ ，采样间距为  $0.0200^\circ$ 。采用日本日立公司生产的 U-3900 型分光光度计量测了  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的光透射率。

2 结果与讨论

2.1  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的成分分析

通过对样品进行 X 射线能量散射谱（EDS）量测，分析不同溅射温度下所制备的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的元素



组成成分的摩尔分数，如图 2 所示。由图 2 可知，样品在溅射温度为室温（RT）和 600 ℃ 时分别对应 Ga 摩尔分数的最低值（36.7%）和最高值（39.5%）。同时可以计算出样品由室温升温至 600 ℃ 的  $x(\text{O})/x(\text{Ga})$  摩尔比值对应的变化为 1.725、1.667、1.717、1.639、1.611、1.532。相较于 Kumar 等<sup>[16]</sup>使用卢瑟福背景散射能谱仪（RBS）所量测标准  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜材料中  $x(\text{O})/x(\text{Ga})$  摩尔分数比为 1.6，可看出：当溅射温度升高至 600 ℃ 时，此时的  $x(\text{O})/x(\text{Ga})$  值比 1.6 小 0.068，样品在 400 ~ 500 nm 波段范围内的光学穿透率为 88.78% 左右。这说明：在沉积  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜时，600 ℃ 的高溅射温度会使薄膜中的氧丢失，导致薄膜中氧空位增加，致使对应薄膜光学穿透率下降。这个趋势与可见光波段光学透射率的变化一致。

图 3 为在溅射温度 200 ℃ 条件下制备的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜中 Ga 元素与 O 元素分布。由图 3 可见， $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜中 Ga 元素比 O 元素的分布更均匀。薄膜中各元素含量不仅与其对应元素在靶材中所占比例有关，还与其溅射产率有关。随着溅射温度的升高，等离子体的能量会得到一定的增加，使得元素的溅射产率增加。但当等离子体能量增加到一定值时，溅射产率会呈下降趋势<sup>[17]</sup>。从图 3 还可以看出，随着溅射温度的升高，薄膜中各元素含量差别逐渐减小，有着向等摩尔比变化的趋势<sup>[18]</sup>。由此可知：优化溅射温度对获得等摩尔比的高质量  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜具有重要意义。

2.2  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的微观形貌分析

图 4 为不同溅射温度下，在（0001）蓝宝石衬底上沉积  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面的 SEM 形貌图。由图 4 可看出： $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面形貌与溅射温度有着密切的关联。在室温下溅射制备的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜呈无定形非晶态。随着溅射温度升高，由于原子的扩散运动变得剧烈，使得薄膜表面形貌和内部结构变化明显，由非晶形貌逐渐转变为多晶形貌，且单晶化程度在逐渐增加。当温度升至 200 ℃，观察到薄膜表面出现形状和大小不规则的纳米小晶粒——表明薄膜已开始结晶。另外可明显看到：薄膜表面有大尺寸的突起，温度升高，使薄膜表面的原子迁移率增大，晶粒之间发生团聚堆积，并开始形成柱状结构。当温度升至 300 ℃ 时，薄膜表面突起明显减少，独立的小晶粒继续发生团聚，形成柱径更小且更致密的柱状结构，但是此时还存在少量的大突起晶粒，表明  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的结晶质量尚且不够好。当温度升至 400 ℃，薄膜表面大尺寸突起基本消失，开始形成连续薄膜结构，薄膜结晶质量得到提升。当温度升至 500 ℃ 和 600 ℃，由于加热效应轰击出的靶材原子数进一步增多，原子扩散运动更剧烈，小颗粒晶粒更明显地聚集，单晶化占比增大，晶界明显，沟壑少，表面不存在独立的大尺寸突起——表明

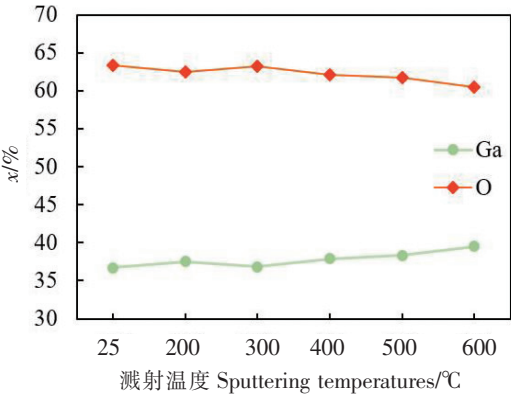


图 2 不同溅射温度下  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面 Ga、O 元素分布比例

Fig.2 Ga and O element distribution ratio of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films at different sputtering temperatures

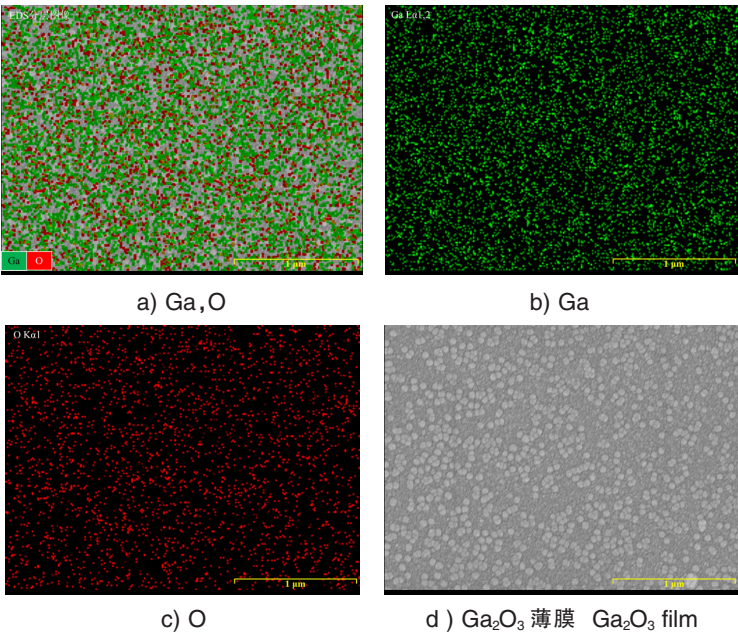


图 3 溅射温度为 200 ℃ 时  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面元素分布

Fig.3 Element distribution of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films at 200℃

成膜均匀致密, 从多晶到单晶的转变增多, 结晶质量进一步得到提升。温度升高会使得薄膜表面的晶粒扩散的能量增加, 从而促进了晶粒团簇聚合, 凝结成块, 形成连续的薄膜结构, 这与薄膜的形成过程及生长模型的机理相吻合<sup>[19]</sup>。还可看出, 当溅射温度为 500 ℃ 时, 薄膜表面颗粒分布比 600 ℃ 更均匀致密。这是因为, 温度从 500 ℃ 升至 600 ℃, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜中 O 元素随温度升高而蒸发, 所引起的氧缺陷数目增多, 因此, 在 500 ~ 600 ℃ 的区间内, 薄膜质量随温度升高而提升的趋势发生逆转。对比 6 种温度下的 SEM 薄膜表面形貌图, 可得出: 500 ℃ 所对应薄膜结晶质量最优。

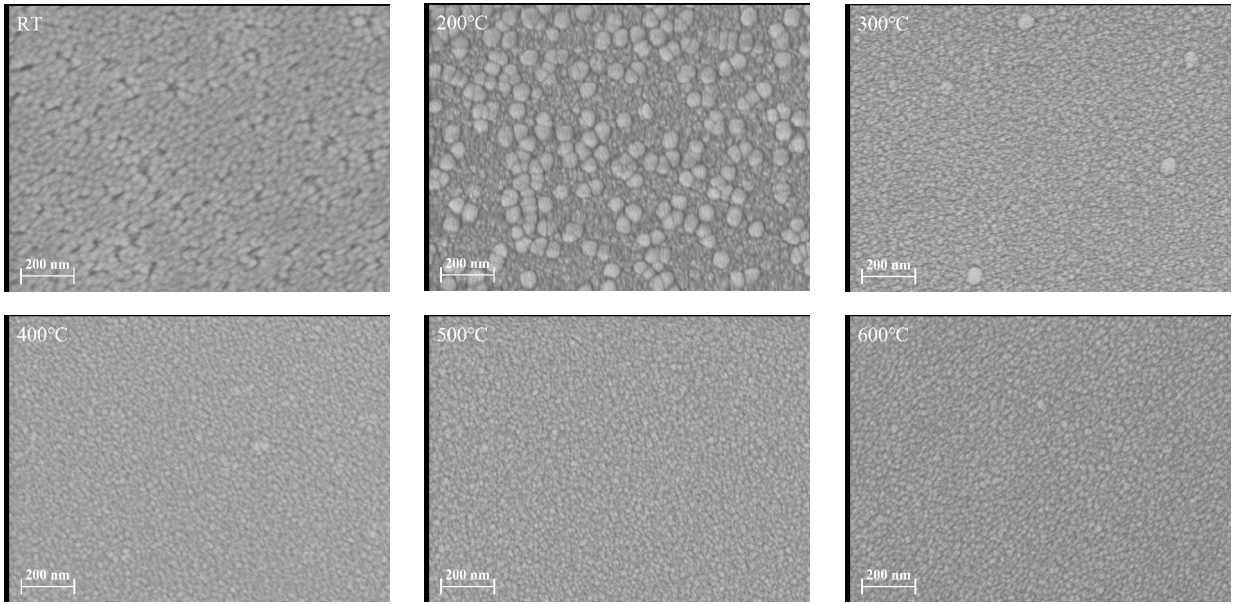


图 4 不同溅射温度下 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜表面形貌

Fig.4 Surface SEM images of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared at different sputtering temperatures

与图 4 的表面形貌相对应, 图 5 展示不同溅射温度下 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的截面 (侧面) 形貌变化图。由图 5 可看出, 在此溅射条件下, 温度不同对于膜厚度的影响作用很小, 6 种温度下膜的厚度为 (252 ± 11) nm。随着溅射温度升高, 膜截面结构变化呈现: “非晶、晶粒无规则堆积→疏松柱状结构→致密柱状结构→连续的薄膜结构” 这四个阶段。在室温下溅射制备的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜为非晶态, 处于上述四阶段之阶段一, 颗粒之间彼此无序地堆积, 无结晶且存在较多缺陷。当溅射温度升高至 200 ℃, 可清楚观察到, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜从低温下颗粒的无规律堆积, 演变为大团簇和颗粒在纵向垒积并形成明显的柱状结构, 即出现了氧化镓纳米柱。但薄膜的结晶度还不够好, 此时进入阶段二。200 ℃ 时, 柱径较粗, 柱内的团簇颗粒较多, 颗粒间彼此边界较分明, 排列松散, 柱内整体杂乱。且各柱状结构之间的间隙也较宽, 柱与柱之间排列也不紧密。此时由膜截面出现了明显的、内外皆松散的氧化镓纳米柱结构, 可知该温度下 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的结晶程度尚未得到改善。随温度再升至 300 ℃, 相较于 200 ℃ 时的柱状结构, 此时的氧化镓纳米柱结构更致密, 柱径减小, 柱内的大颗粒团簇发生融合, 颗粒间彼此分离的状态趋于不明显, 柱内的晶粒排列趋向更紧密。柱与柱之间的空隙也减小, 柱与柱排列也更致密, 此时由阶段二进入阶段三。这表明: 相较 200、300 ℃ 时的非晶化程度减弱, 结晶程度增加, 薄膜结晶质量提高。当温度升为 400 ℃, 原本明显的柱状结构开始消失。这是由于温度进一步升高, 溅射原子在蓝宝石衬底表面的迁移率增大, 柱状结构内外之间隙均减小至消失, 晶粒开始聚集成连续的薄膜结构。400 ℃ 薄膜结晶质量继续提高, 进入阶段四。当温度从 400 ℃ 升至 500、600 ℃, 连续的薄膜结构更明显也更致密。在膜内可看到清晰的小晶粒及其晶界, 膜内由多晶向单晶转化的程度也增大, 继续保持在阶段四。且图 5 中 SEM 薄膜截面形貌呈现的 “非晶、晶粒无规则堆积→疏松柱状结构→致密柱状结构→连续的薄膜结构” 这四个阶段与图 4 表面形貌转变过程相符。



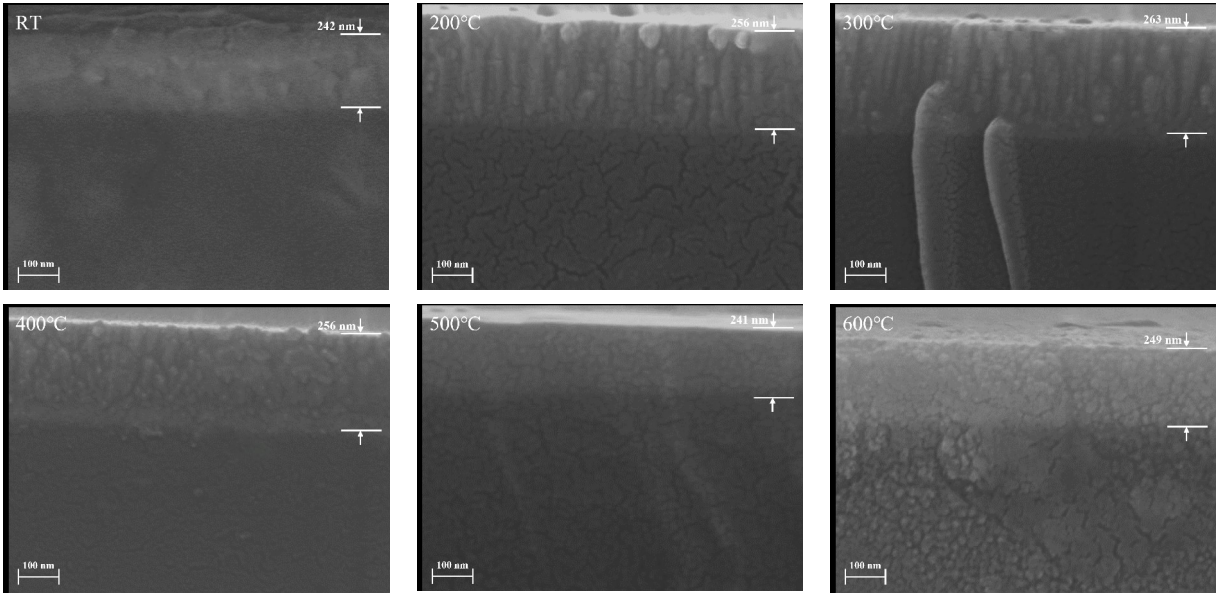


图 5 不同溅射温度下 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜截面形貌

Fig.5 Cross section SEM images of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared at different sputtering temperatures

根据膜截面结构的变化，进一步绘制出对应的模型图（见图 6）。Zone I 区域对应的是溅射温度为室温时沉积的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜结构，呈现为不规则堆积且有较多孔洞。Zone II 区域对应溅射温度为 200 ℃ 时的薄膜结构，可见团簇与颗粒在纵向堆叠形成粗疏柱状。Zone III 区域表示溅射温度到达 300 ℃ 时形成的致密柱状结构。溅射温度为 400、500、600 ℃ 时展现出的连续薄膜结构则是对应 Zone IV 区域。根据结构区图可知，这种连续致密的薄膜结构是由紧密堆积的纤维颗粒所形成<sup>[20]</sup>。

在蓝宝石衬底上溅射制备 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的形核过程以非自发形核为主，形成原子团的相变自由能是薄膜形核的驱动力，单位体积相变自由能、临界形核自由能及非自发形核势垒高度的变化会引起生长模式的变化<sup>[20]</sup>。可利用图 7 薄膜生长机制模型图来解释 200 ~ 300 ℃ 温度区间 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜截面所出现的柱状结构。图 7a 是三维岛状生长模式（Volmer-Weber growth mode，VW 模式），在此模式下，生长粒子间的相互作用能越大，非自发形核的势垒高度越大，临界形核自由能也越大。粒子扩散需要克服的势垒高，导致粒子在衬底表面的扩散能力弱，容易聚集成成分形岛，分形岛继续增大，形成岛状生长结构。图 7b 是二维层状生长模式（Frank-van der Merwe growth mode，FM 模式），在该生长模式下，非自发形核的势垒高度最低，临界形核自由能最小，形核率高。整个衬底表面第一层被待生长材料覆盖，第二层在第一层上生长，第三层在第二层上生长，如此逐层覆盖。图 7c 是二维层状生长加三维岛状生长模式（Stranski-Krastanow growth mode，SK 模式），在这一模式中，发生从层状生长到岛状生长的变化，也就是从二维生长到三维生长的转变。

在较低溅射温度情况下，由于沉积过程中原子扩散能力有限，还存在大量晶核竞争生长。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜主要是以图 7a 三维岛状生长模式（VW 模式）来沉积生长，且生成的薄膜有较多的缺陷。三维岛状生长模式应用于 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜截面变化之阶段一。

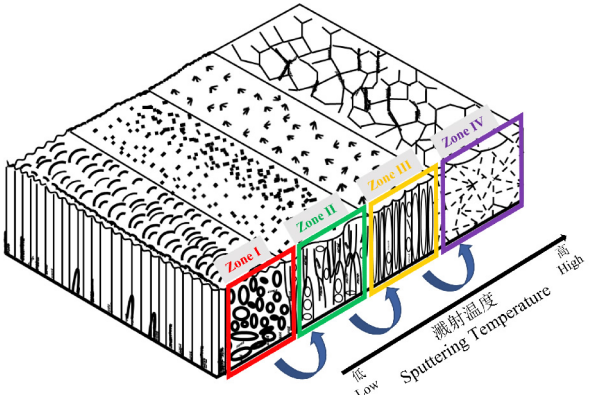


图 6 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜截面柱状生长变化模型

Fig.6 Schematic diagram of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films section column-like growth change model

溅射温度升高,需要形成的临界核心的尺寸越大,形核的临界自由能仍不低,非自发形核的势垒也不低,所以高温时沉积的薄膜首先会形成粗大的岛状组织。而同时,薄膜生长过程中吸附粒子的聚并以及位错数量的增加,造成纳米晶粒沿纵向堆迭出柱状晶形态。因此,在温度为 200 ℃ 和 300 ℃ 时,形成了明显的柱状结构。柱状结构的晶粒边界处密度较低,结合强度较弱。即温度升高使生长模型从岛状生长变为层状—岛状生长<sup>[21]</sup>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜主要是以图 7c 二维层状生长加三维岛状生长模式 (SK 模式) 来沉积,对应于 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜截面变化之阶段二和三。

当溅射温度升至 400 ℃ 时,柱状结构开始消失,开始逐渐形成孔洞少的薄膜组织,即进入阶段四。溅射温度增加,使得沉积粒子的扩散速度增大,易于形成尺寸较大的致密岛,生长模式由岛状逐渐趋于层层生长,即此时薄膜主要是以图 7b 二维层状生长模式 (FM 模式) 来沉积。在所对应 SEM 截面图中,当溅射温度由 400 ℃ 升为 500、600 ℃ 时,呈现连续的薄膜组织结构,薄膜密度也在上升。这是因为:在温度高的沉积环境中,原子扩散更充分,而扩散会影响薄膜的形貌和结构,它消除孔洞和柱边缘间隙,使得柱状结构生长完全转变为连续薄膜结构生长,再进一步形成致密薄膜。

2.3 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的结构分析

图 8 是在室温至 600 ℃ 的不同溅射温度下,沉积在 (0001) 面蓝宝石衬底上 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的 XRD 扫描图谱。除衬底蓝宝石 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的衍射峰之外,还可观察到衍射峰分别位于 2θ 为 19°、38° 和 59° 处。根据标准卡片 (PDF#43-1012) 可知,这 3 支峰均属于 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 分别对应 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 (-201)、(-402) 和 (-603) 晶面。这三个晶面相互平行,同属于 {-201} 晶面族。表明:随温度变化,沉积在蓝宝石衬底上的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的结晶比率有变化。在已结晶的组分中,始终为 {-201} 晶面族占优。说明:升温使得在 (0001) 面蓝宝石衬底上溅射制备的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜具有较明显的优选晶向。这主要是由于面外关系为 β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> {-201} 晶面族上 O 原子的排列平行于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)。

在截面图的阶段一,在室温下溅射沉积的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜为非晶态,无衍射峰。由于低温生长时,镓原子和氧原子的能量不够到达易结合的位点,不足以形成周期排列。

在阶段二,在 200 ℃ 溅射温度下,溅射粒子的迁移和扩散现象受到抑制,导致形核生长过程受到抑制,衍射峰虽出现,但是强度极弱。原因是此时出现柱径宽且柱内外松散的柱状结构,柱内团簇颗粒多,整体堆叠杂乱,表明 200 ℃ 薄膜非晶态最甚,这也对应于 SEM 截面的剖析。

阶段三和阶段四,在 300~500 ℃ 下,三支衍射峰强度均随温度升高而略增加,表明从 300 ℃ 升温至 500 ℃,薄膜单晶化比例有一定程度的增大。而相较于 500、600 ℃, (-402) 衍射峰强度更高,

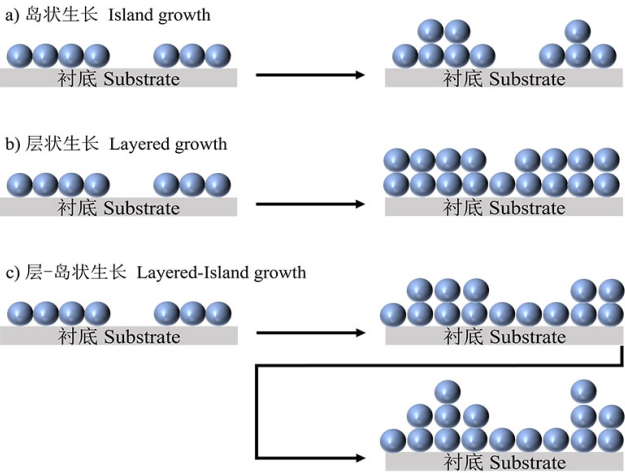


图 7 薄膜生长机制模型

Fig.7 Model of thin films deposition mechanism

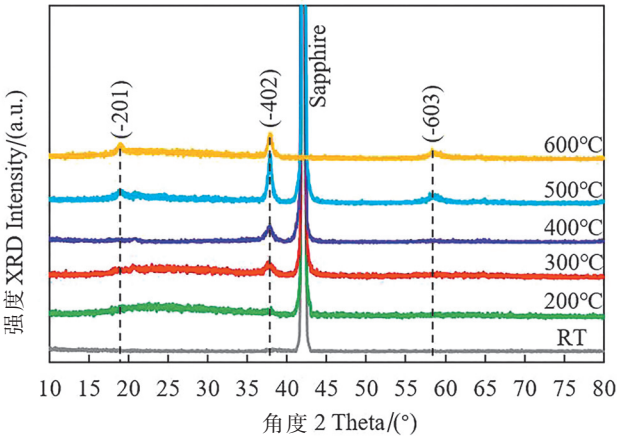


图 8 不同溅射温度下所生长 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown at various sputtering temperatures

单晶化程度最多。这与 SEM 结果相呼应: 500 °C 制备出的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜更致密, 结晶质量最好。

由于从靶材中轰击出的粒子具有一定的动能, 在较高溅射温度下, 粒子的运动能力更强, 所以粒子到达衬底时即使一部分能量被衬底吸收, 但仍有足够能量在衬底表面进行扩散运动, 不会像在低温条件下因衬底表面的能量不足而造成就近沉积。而且, 高温使得迁移和扩散效应增强, 原子更易到达合适的位点并成键结合。因此, 从阶段三的致密柱状结构进入阶段四的连续薄膜结构之后, 温度越高, 薄膜的结晶度越好。但温度过高同时又造成氧缺陷, 使得温度升高结晶度变好的趋势逆转。

图 9 为不同溅射温度下 (-402) 衍射峰的半高宽 (full width at half-maximum, FWHM)。当溅射温度为 200 °C 时, FWHM 值最大, 表明此时薄膜粒径小, 结晶质量最差。当溅射温度在 200 ~ 500 °C 温度区间内, FWHM 呈下降趋势。这是由于随溅射温度的升高, 到达衬底表面的原子数增多且能量更高, 使沉积粒子有充足的能量自由扩散到合适的生长晶面上, 并与相近原子结合生长最优, 晶粒尺寸更小, 使薄膜结晶质量得以提升。当溅射温度达到 600 °C 时, FWHM 值小幅度地增加, 这是由于过高的温度导致一部分已沉积在表面上的粒子逃逸出衬底, 造成  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜结晶质量的轻微下降。从整体升温趋势来看, 升高温度有利于  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的结晶。

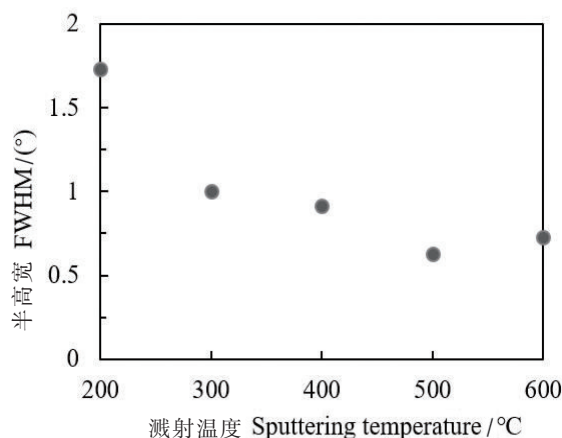


图 9 (-402) 晶向衍射峰的半高宽

Fig.9 FWHM of the (-402) orientation diffraction peak

## 2.4 不同溅射温度下 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的光学特性

本文用分光光度计测量不同溅射温度下  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜在 400 ~ 500 nm 蓝光波段范围内的透光特性。图 10 为不同溅射温度下, 沉积在 (0001) 面蓝宝石衬底上  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的透射光谱图。由图 10 可知, 在室温至 600 °C 这 6 种温度下, 制备出的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜在 400 ~ 500 nm 蓝光波段范围内的平均光透射率均在 97% 以上, 属于高透光性的氧化物薄膜。

特别地, 针对  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜作为蓝光 LED 顶层高透光钝化层的潜在应用目的, 进一步缩小所研究入射光的范围至 GaN 基和 InGaN 基蓝光 LED 发光波长范围 (450 ~ 470 nm)。由图 10 可看出, 300 °C 溅射制备的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜透射率最高, 200 °C 溅射制备的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜透射率次高。薄膜的光透射率在有柱状结构时会提高, 致密柱状结构的光透射率会优于疏松柱状结构, 疏松柱状结构的光透射率又好于膜结构。在波长范围 450 ~ 470 nm 内, 透射率峰值出现在 458 nm 波长处, 恰好接近 GaN 基和 InGaN 蓝光 LED 的中心频率。从图 10 还可以看出, 在室温下制备的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜由于膜密度低、孔洞多, 造成光透射率值也略高。

本文用光波导模型来解释柱状结构和光在 450 ~ 470 nm 波段透射率之间的关系。入射光从薄膜一侧表面入射, 沿着柱状结构的内径, 在柱腔内壁进行多次折射的传播路径用图 11 的光波导模型表示。当温度为 300 °C 时,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的结晶质量得到改善, 柱状结构的柱径和边缘间隙均减小, 晶粒垒积成致密柱状, 柱状结构最明显, 柱腔壁结构也最致密, 柱腔之内壁的折射率高于柱边缘, 也高于柱与柱之间, 使得 450 ~ 470 nm 蓝光波段入射光被耦合进入氧化镓柱腔内, 在柱腔内发生全发射, 即: 柱腔构成了有效的圆柱形光波导结构。再进一步比较可看出, 在 300 °C 时, 柱结构最致密, 柱腔内壁结构也最致密, 柱腔内壁折射率最高, 柱径更细, 光沿柱状光波导发生折射的次数最多, 高折射率和更多折射次数汇聚使柱尾输出端的光透射率最优; 在 200 °C 时, 柱结构松散, 柱腔内壁结构也松散, 柱腔内壁折射率比 300 °C 时低, 柱径增大, 光沿柱状光波导发生折射的次数也比 300 °C 时减少, 较低折射率和较少的折射次数使得入射光在柱腔内发生数次折射汇聚带来的柱尾输出端的光透射率也减少。



在 400 ℃ 时,柱结构趋于消失而转化为膜,光波导消失。除了光波导消失之外,在 300 ~ 600 ℃ 温度区间内,450 ~ 470 nm 入射光范围内,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的光学透射率随溅射温度的升高而减小。原因有以下三点:1) 随温度升高,薄膜单晶化程度提升,单晶颗粒增多,与其周围非晶及多晶之间的悬挂键也增多,所对应的产生—复合中心数量增多,导致对入射光子的吸收也增强;2) 过高的溅射温度使薄膜中的氧丢失,造成薄膜内部氧空位增加,这与前述 EDS 分析中 Ga、O 元素比例的变化趋势一致;3) 随着溅射温度的升高,柱状结构消失,造成的光散射增加。

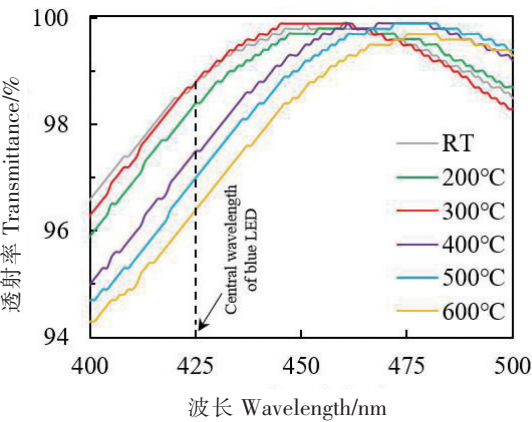


图 10 不同温度下 400~500 nm 波段  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜透射率  
Fig.10 Transmittance of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  films in 400~500 nm band at different sputtering temperatures

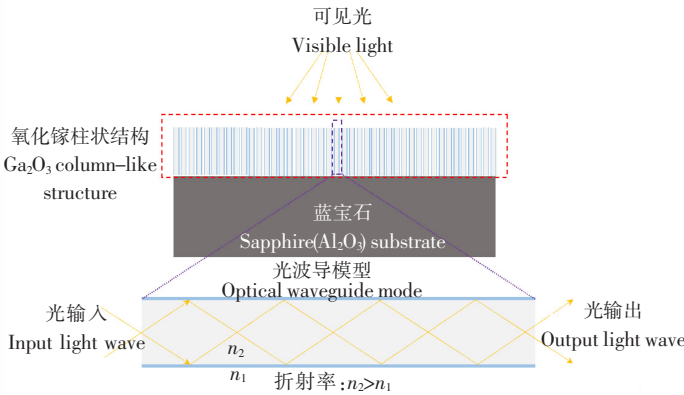


图 11  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜介质光波导模型图  
Fig.11 Model view of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin film optical waveguide

3 结论

本文采用射频磁控溅射技术,在不同溅射温度下,在蓝宝石衬底上制备  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜。结合 SEM、XRD 及分光光度计的量测,研究不同溅射温度对所沉积的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜生长模式、表面形貌、结晶质量和光学透射率的影响。SEM 表面形貌图表明,随溅射温度升高,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜由非晶态逐渐形成多晶和单晶态的程度在增加。再由 SEM 截面形貌图可见,在 200 ~ 300 ℃,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜截面出现明显纳米柱状结构,随着温度升高,柱状结构表现出由松散到致密,再到膜化的转变过程。用生长机制模型阐释了柱状结构随温度的变化机理。分析得到:在 300 ℃ 以上的溅射温度, Ga、O 原子获得更充足的能量扩散到合适的晶格位点,更好地进行层状模式生长,从而从柱状变化为连续的薄膜结构。与 SEM 截面形貌相配合, XRD 结果也表明:由室温至 600 ℃ 整体趋势看,薄膜中晶体的形成随温度升高而增加;但由 RT 升至 200 ℃,随着从阶段二进入阶段三,在柱状始出现却松散时,非晶化最强;而自 500 ℃ 升至 600 ℃,过高的溅射温度造成薄膜内部部分氧丢失,又降低了薄膜的结晶质量;XRD 衍射峰出现在  $2\theta$  为 19°、38°和 59°处,分属  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的 (-201)、(-402) 和 (-603) 晶面。由此可知,在本工艺条件下,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜沿  $\{-201\}$  晶面族择优生长,在 500 ℃ 时取向性最强,单晶化程度最好的溅射温度为 500 ℃,最非晶化的溅射温度为 200 ℃。

本文还得出:采用射频磁控溅射在蓝宝石衬底上沉积  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜,在特定溅射温度下氧化镓薄膜截面所生成的柱状结构,在其柱腔内会形成光波导,对于蓝光波段入射光将产生很高的穿透率。这为  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜作为蓝光 LED 高增亮钝化层提供了研究基础。

[ 参考文献 ]

[1] ZHANG J Y, SHI J L, QI D C, et al. Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [J]. APL Materials, 2020, 8(2): 020906.

- [2] PEARTON S J, YANG J C, CARY P H, et al. A review of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  materials, processing, and devices [J]. *Applied Physics Reviews*, 2018, 5(1): 011301-1-011301-56.
- [3] YOSHIOKA S, HAYASHI H, KUWABARA A, et al. Structures and energetics of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  polymorphs [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19(34): 346211.
- [4] 黄伯云, 韩雅芳, 郑有料, 等. 第三代半导体材料 [M]. 北京: 中国铁道出版社, 2017: 212-216.
- [5] HSU C C, HOU Y R, NIU J I S, et al. Study of a GaN-based light-emitting diode with a  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  current blocking layer and a  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  surface passivation layer [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2021, 68(8): 3894-3900.
- [6] 邵雨, 蔡长龙, 杨陈.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜材料的常温磁控溅射制备对其结构和光学特性的影响 [J]. *真空科学与技术学报*, 2019, 39(12): 1096-1101.
- [7] JIAO S J, LU H L, WANG X H, et al. The structural and photoelectrical properties of gallium oxide thin film grown by radio frequency magnetron sputtering [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2019, 8(7): Q3086-Q3090.
- [8] SEILER W, SELMANE M, ABDELOUHADI K, et al. Epitaxial growth of gallium oxide films on C-cut sapphire substrate [J]. *Thin Solid Films*, 2015, 589(31): 556-562.
- [9] ZHANG F B, SAITO K, TANAKA T, et al. Structural and optical properties of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  films on sapphire substrates by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 387(1): 96-100.
- [10] SUN J X, MI W, ZHANG D S, et al. Synthesis of monoclinic structure gallium oxide film on sapphire substrate by magnetron sputtering [J]. *Optoelectronics Letters*, 2017, 13(4): 295-298.
- [11] WANG C C, YUAN S H, OU S L, et al. Growth and characterization of co-sputtered aluminum-gallium oxide thin films on sapphire substrate [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 765(15): 894-900.
- [12] HOUSEI AKAZAWA. Formation of various phases of gallium oxide films depending on substrate planes and deposition gases [J]. *Vacuum*, 2015, 123: 8-16.
- [13] BORDUN M, BORDUN B O, KUKHARSKYY I Y O, et al. Photoluminescence properties of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  thin films produced by ion-plasma sputtering [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2017, 84(1): 46-51.
- [14] CHAPLYGIN G V, SEMILETOV S A. Preparation, structure and electrical properties of epitaxial films of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  on sapphire substrates [J]. *Thin Solid Films*, 1976, 32(2): 321-324.
- [15] LORENZ M R, WOODS J F, GAMBINO R J. Some electrical properties of the semiconductor  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1967, 28(3): 403-404.
- [16] SAMPATH K S, RUBIO E J M, NOOR-A-ALAM, et al. Structure, morphology, and optical properties of amorphous and nanocrystalline gallium oxide thin films [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2013, 117(8): 4194-4200.
- [17] 王振廷, 孙俭峰, 王永东. 材料表面工程技术 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2011.
- [18] 谈淑咏, 刘晓东, 霍文斌, 等. 磁控溅射  $\text{CoCrFeNi}$  高熵合金薄膜的硬度和电阻率研究 [J]. *表面技术*, 2019, 48(10): 157-171.
- [19] MOBTAKERI S, AKALTUN Y, OZER A, et al. Gallium oxide films deposition by RF magnetron sputtering: a detailed analysis on the effects of deposition pressure and sputtering power and annealing [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(2): 1721-1727.
- [20] FURLAN D, GROCHLA A, ACREMONT Q D, et al. Influence of substrate temperature and film thickness on thermal, electrical, and structural properties of HPPMs and DC magnetron sputtered Ge thin films [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2017, 19(5): 1600854.
- [21] KOÇAK Y, GÜR E. Growth control of  $\text{WS}_2$ : from 2D layer by layer to 3D vertical standing nano-walls [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13): 15785-15792.

(责任编辑 朱雪莲 英文审校 黄振坤)