材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021102203

氧分压对磁控溅射 β-Ga_2O_3 薄膜结构及光学特性的影响

董　斌，何晨光，王长安，李祈昕，李叶林，刘宁炀*，赵　维，陈志涛

（广东省科学院半导体研究所，广州 510650）

摘　要： 通过磁控溅射沉积以及高温热退火处理，在 5.08 cm(2 inch)c-plane 蓝宝石异质衬底上制备出单晶 β-Ga_2O_3 薄膜，研究了溅射气氛中氧分压对 β-Ga_2O_3 薄膜的晶体结构以及光学特性的影响。通过调控氧分压，获得了具有{－201}晶面族 X 射线衍射峰的 β-Ga_2O_3 薄膜，其最大晶粒尺寸达到 138 nm，在 300～800 nm 波段透射率大于 80%，最大光学带隙达 5.12 eV。最优的薄膜表面粗糙度达 0.401 nm，800 nm 波长处折射率为 1.94。实验结果表明，降低氧分压有利于溅射粒子动能增大、数量增多，从而提升 β-Ga_2O_3 薄膜结晶质量、增加薄膜透射率和光学带隙；适当提高氧分压则有利于改善薄膜表面平整度，并提高致密度。

关键词： β-Ga_2O_3；磁控溅射；晶体结构；光学特性

中图分类号： O484.1　**文章编号：** 1001－5868(2021)06－0849－05

Effect of Oxygen Partial Pressure During Sputtering on Structural and Optical Properties of β-Ga_2O_3 Thin Films

DONG Bin, HE Chenguang, WANG Changan, LI Qixin,
LI Yelin, LIU Ningyang, ZHAO Wei, CHEN Zhitao

(Institute of Semiconductors, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, CHN)

Abstract: Single crystalline β-Ga_2O_3 thin films were deposited on 5.08 nm (2 inch) c-plane sapphire substrates by magnetron sputtering and then were annealed. The effects of oxygen partial pressure during sputtering on the structural and optical properties of films were systematically investigated. In this study, a single crystalline β-Ga_2O_3 thin film with a crystalline size of 138 nm, a transparency larger than 80% and a wide bandgap of 5.12 eV, has been accomplished by modifying oxygen partial pressure. And a β-Ga_2O_3 thin film has been improved with a roughness as low as 0.401 nm and a refractive index of 1.94 at 800 nm. The results show that, reducing oxygen partial pressure during sputtering is helpful to improve crystalline quality and increase the transparency and optical band gap by increasing the numbers of sputtered particles as well as their kinetic energy. However, increasing oxygen partial pressure is beneficial to improve the film surface evenness and density.

Key words: β-Ga_2O_3; magnetron sputtering; crystal structure; optical properties

0　引言

氧化镓(Ga_2O_3)具有超宽带隙、高透光性、超高耐击穿电场强度等优异的材料特性，是下一代超大功率开关器件、深紫外(DUV)日盲探测器和射频器件的热门候选材料[1-2]。

在 α，β，γ，δ，ε 五种不同晶相中，β-Ga_2O_3 为热力学最稳定结构，其他结晶形态在一定条件下都可以转化为 β-Ga_2O_3[3]。β-Ga_2O_3 耐高温、不溶于水、

收稿日期：2021－10－22.

基金项目：广东省科学院“千名博士(后)计划”引进专项项目(2020GDASYL-03117)；中国博士后科学基金项目(2021M690748).

* **通信作者：**刘宁炀

难溶于酸碱溶液，具有稳定的物理、化学、机械性质。现阶段，制备高质量、大尺寸、低成本的 β-Ga_2O_3 单晶衬底仍面临巨大挑战，因而通过异质衬底沉积仍是获得高质量 β-Ga_2O_3 薄膜最重要的技术路线之一[4]。

相比于金属有机化学气相沉积、脉冲激光沉积、分子束外延等方法，磁控溅射法制备 β-Ga_2O_3 薄膜具有成本低、生长速率快等优点，并且能够生长出大面积、黏附性强的薄膜。磁控溅射通常利用 Ar^+ 对靶材进行轰击，使其溅射出目标分子或原子，目标分子或原子通过在衬底表面的粒子运动和粒子吸附，经过表面扩散最终成膜。因此，改变溅射气氛可显著调控 Ar^+ 溅射效率和目标粒子的运动过程，从而影响成膜质量。学者们对气体氛围影响 β-Ga_2O_3 薄膜材料特性已开展了一定的研究工作。马海林等[5]在石英玻璃和硅衬底上制备出多晶 Ga_2O_3 薄膜，并研究了氧分压对其光学带隙的影响。结果显示，随着氧分压的逐渐增大，Ga/O 原子比更接近 Ga_2O_3 化学计量比，因此光学带隙逐渐变大。Jia 等[6]采用磁控溅射在 c-plane 蓝宝石(Al_2O_3)衬底上通过改变溅射过程氧分压($V(O_2)$：[$V(O_2)$+V(Ar)]小于等于 5%)和退火温度，制备出不同性质的 β-Ga_2O_3 薄膜。结果显示，在氧分压为 1%气氛中，由于晶粒尺寸增大，薄膜退火后结晶性变好。Hao 等[7]利用激光分子束外延制备 Ga_2O_3 基紫外光探测器时发现，通过氧分压变化影响 β-Ga_2O_3 薄膜中的氧空位数量，可有效调节探测器的光电流以及器件灵敏度。然而，已有报道的溅射气氛变化范围较小、对氧分压调控薄膜特性的探讨仍不全面。

本研究基于不同氧分压气氛在 c-plane 蓝宝石衬底上溅射 Ga_2O_3 薄膜，并通过 1 000 ℃高温热退火获得较高质量的单晶 β-Ga_2O_3。通过对 β-Ga_2O_3 薄膜样品 XRD 衍射峰半高宽、AFM 表面形貌以及晶粒尺寸等进行深入分析，较为系统地探讨了大范围氧分压调控对磁控溅射 β-Ga_2O_3 成膜质量的影响，从磁控溅射微观原子运动推理，解释了氧分压对薄膜材料质量、表面粗糙度等特性有不同的调控作用。以 β-Ga_2O_3 薄膜结构为基础，进一步探究包括薄膜折射率、透射率以及光学带隙在内的光学特性。从原子尺度开展了溅射工艺-薄膜结构-光学特性之间内在联系的研究，研究结果对 β-Ga_2O_3 薄膜的性质优化具有重要指导意义。

1 实验

本研究使用 Kurt J. Lesker 公司的 PRP Line PVD 75 型磁控溅射台沉积薄膜，采用青岛华旗科技公司 JCHQ150A-2 管式退火炉对沉积薄膜进行高温热退火处理。利用 Rigaku 公司 SmartLab 9 kW X 射线衍射仪对薄膜晶体结构进行测试；利用 Bruker 公司 Dimension Edge 原子力显微镜分析样品表面形貌及粗糙度；利用 Hitachi 公司 SU8220 发射扫描电子显微镜对薄膜截面进行厚度测量，估算薄膜生长速率；利用 Perkin Elmer 公司 Lambda 950 光谱仪对 β-Ga_2O_3 薄膜透射率和光学带隙进行测试分析；利用 Horiba 公司 UVISEL 椭偏仪对薄膜折射率进行模拟分析。

首先对 5.08 cm(2 inch)双抛 c-plane 蓝宝石衬底进行清洗：依次用丙酮、异丙醇和无水乙醇各超声清洗 5 min，去除有机污染，然后用去离子水冲洗；之后在 H_2SO_4/H_2O_2 溶液(体积比=1∶1)中浸泡 1 min 以去除表面无机杂质，并再次用去离子水冲洗；清洗完后用 N_2 枪吹干，放在蒸发台(110 ℃)烘干 5 min。其次进行薄膜制备：靶材为直径 7.62 cm (3 inch)、镓氧化学计量比为 2∶3 的 Ga_2O_3 靶材，靶材距离衬底约 120 mm；实验腔真空度保证在 $3.999\,672\times10^{-2}$ Pa，通入氩气保证气压在 0.399 967 2 Pa，气体流速为 16 cm^3/min，射频功率为 140 W，溅射 Ga_2O_3 薄膜，溅射过程中衬底不加温；衬底转速为 20 r/min。最后将薄膜在氮气气氛中，1 000 ℃下退火处理 1 h，氮气流量为 3 000 cm^3/min。

本研究制备了 3 组样品进行比较：溅射气氛氧分压分别是 0(Ar 气氛)，9%(Ar-O_2 气氛中 $V(O_2)/V$(Ar)=10%)，23%(Ar-O_2 气氛中 $V(O_2)/V(Ar)$=30%)，分别标记为样品 #1，#2 和 #3，厚度均为 150 nm。

晶粒尺寸利用 Scherrer 公式计算[8]：

$$晶粒尺寸=(K\times\lambda)/(FWHM\times\cos\theta)$$

其中，Scherrer 系数 $K=0.59$，X 射线波长 $\lambda=0.154\,16$ nm，θ 是 Bragg 衍射角。

光学带隙可由以下计算式获得[9]：

$$(\alpha h\nu)^2=k(h\nu-E_g)$$

其中，$h\nu$ 为光子能量，E_g 是光学带隙宽度，α 为样品的吸收系数，k 是材料相关的常数。

2　结果与分析

图 1 为退火热处理前后 Ga_2O_3 薄膜的 XRD 全谱扫描。如图 1(a)所示的 XRD 图谱显示，中心位于 37.5°，41.7°以及 80.0°的衍射峰依次对应衬底蓝宝石 Al_2O_3(110)，(006)，(217)晶面。除 Al_2O_3 晶面衍射峰外，并没有较强的 Ga_2O_3 衍射特征峰(不同溅射气氛下退火处理前的谱图没有明显区别，因此只展示 #1 样品退火前的 XRD 图谱，如图 1(a))，说明直接在 Al_2O_3 衬底上溅射沉积获得的 Ga_2O_3 为无定向结构，以非晶态为主。图 1(b)～(d)分别显示不同溅射气氛下样品 #1，#2 和 #3 经过退火处理后的 XRD 图谱，结果显示退火后 3 个样品均出现了中心位于 18.9°，38.3°以及 59.2°的衍射峰，依次对应 XRD 标准卡上 β-Ga_2O_3 的(－201)，(－402)和(－603)晶面。三个晶面为同一晶面族平行晶面，同属{－201}晶面族，表现为单晶 β-Ga_2O_3。这个晶面的取向可归因于 c-planeAl_2O_3 衬底中 O 原子的排列与 β-Ga_2O_3 中(－201)等效面的排列方式一致[10]。随着 O_2 加入溅射气氛，当氧分压逐步增大，(－603)取向的衍射峰峰强变化不大而(－201)和(－402)主衍射峰强度有降低的趋势。并且，基于 Al_2O_3 衬底 41.7°衍射峰的强度相近，(－201)以及(－402)主衍射峰强度降低的趋势表明增大氧分压沉积的薄膜经后续高温退火后的结晶性能下降。

不同氧分压对 β-Ga_2O_3 薄膜表面形貌也有影响。退火后样品 #1，#2 和 #3 的 AFM 如图 2 所示。图 2(a)所示样品为在 Ar 溅射气氛下制备，退火后 β-Ga_2O_3 薄膜的表面均方根粗糙度(RMS)为 0.595 nm。当 O_2 加入溅射气体，氧分压为 9%时，β-Ga_2O_3 薄膜的 RMS 降低至 0.409 nm(图 2(b))。当氧分压进一步增大至 23%时，薄膜 RMS 变化不大，为 0.401 nm(图 2(c))。从表面形貌结构来看，随着氧分压增大，β-Ga_2O_3 薄膜上的凹槽面积增大，界限变得模糊，表面趋于平整(图 2(b)～(c))。

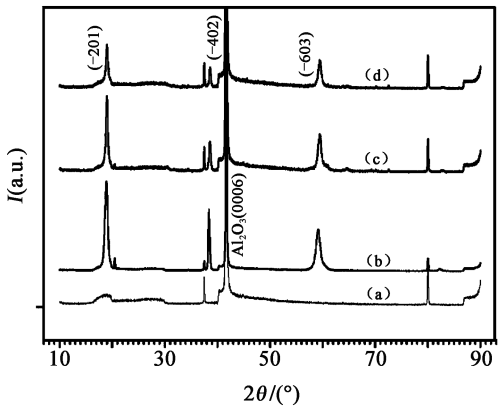
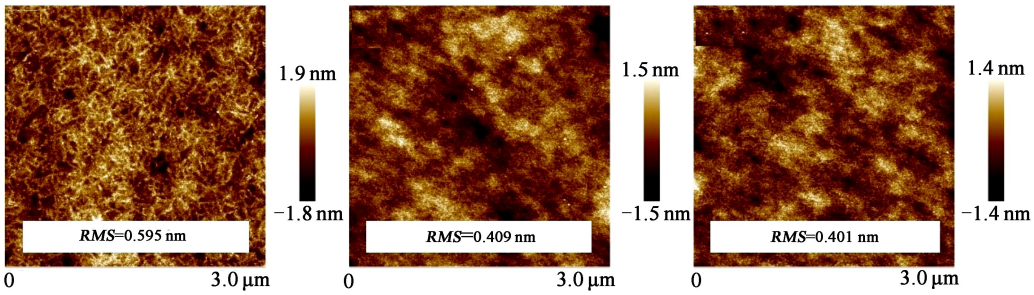


图 1　不同溅射气氛下制备的 β-Ga_2O_3 薄膜 XRD 图谱。(a)样品 #1 退火热处理前；(b)样品 #1 退火热处理后；(c)样品 #2 退火热处理后；(d)样品 #3 退火热处理后



(a)　样品 #1　　(b)　样品 #2　　(c)　样品 #3

图 2　不同溅射气氛下制备的 β-Ga_2O_3 薄膜的表面粗糙度

不同溅射气氛造成了 β-Ga_2O_3 薄膜结构，包括晶体质量以及表面形貌的变化，这可能主要由以下两种原因引起：首先，随着溅射气氛中的氧分压增大，溅射粒子(Ar^+)数量明显减少；其次，O_2 分子对 Ar^+ 和溅射目标粒子都具有散射效应，该散射作用造成 Ar^+ 和目标粒子动能明显降低[6,11]。因此当 O_2 加入溅射气体后，由 O_2 溅射出的目标粒子产率明显低于 Ar^+ 溅射，并且到达衬底表面迁移能力降低，最终引起 β-Ga_2O_3 薄膜体材料的结晶质量变差(图 1 所示)[12-13]。与之相反的是，溅射粒子 Ar^+ 数量减少以及目标粒子动能降低，将使作用在薄膜表面的轰击力减小，因此 β-Ga_2O_3 薄膜表面趋于平滑，有利于获得更好的薄膜表面形貌(如图 2 所示)。

为了进一步验证上述分析，确认溅射气氛中 O_2 的作用，表 1 对比了不同溅射气氛下的 β-Ga_2O_3 溅射速率。可以看到，Ar 气溅射气氛下 β-Ga_2O_3 薄膜

的沉积速率为 0.075 nm/s。当 O_2 加入溅射气体，氧分压为 9% 时 β-Ga_2O_3 薄膜的沉积速率降低至 0.05 nm/s。随着溅射气氛中氧分压增大至 23%，β-Ga_2O_3 薄膜的沉积速率进一步降低至 0.036 nm/s。这与引入 O_2 导致溅射粒子 Ar^+ 和目标粒子数量减少、动能降低的趋势一致。

此外，O_2 导致的动能降低将不可避免地引起目标粒子在衬底附着的局域化，表现为薄膜晶粒尺寸变小。表 1 给出了不同溅射气氛下的 β-Ga_2O_3 薄膜晶粒尺寸。可以看到，Ar 气溅射气氛下，150 nm 厚 β-Ga_2O_3 薄膜晶粒尺寸为 138 nm。当氧分压为 9% 时，β-Ga_2O_3 薄膜晶粒尺寸减小到 130 nm。而进一步增大氧分压至 23%，β-Ga_2O_3 薄膜晶粒尺寸减小为 124 nm。当氧分压较低或者没有 O_2 引入，高动能溅射粒子到达衬底表面后会与衬底表面原子发生碰撞，使其在短时间内获得较大能量，脱离岛成为自由粒子。随着自由粒子的数量增多，二次成核概率及岛面积增大，这与文献[14]报道的结果一致。

表 1 不同溅射气氛下 β-Ga_2O_3 薄膜溅射速率及晶粒尺寸

样品	Ar 流速/($cm^3 \cdot min^{-1}$)	O 流速/($cm^3 \cdot min^{-1}$)	溅射速率/($nm \cdot s^{-1}$)	晶粒尺寸/nm
#1	16	0	0.075	138
#2	13	3	0.05	130
#3	12	4	0.036	124

基于氧分压对 β-Ga_2O_3 薄膜的调控，将进一步影响薄膜的光学特性。不同溅射条件下 β-Ga_2O_3 薄膜的光学折射率如图 3 所示。结果显示，样品 #1，#2，#3 的折射率分别为 1.97～1.63，2.00～1.85 和 2.06～1.94。相同波长(800 nm)下，随着氧分压的增大，β-Ga_2O_3 薄膜的光学折射率由 1.63 显著增大至 1.85 和 1.94。这是由于 O_2 引入溅射气氛后溅射速率降低，较低的溅射速率有利于形成更致密的薄膜，增大薄膜密度[15]。

不同溅射气氛下制备的 β-Ga_2O_3 薄膜(厚度为 150 nm)的光学透射光谱如图 4 所示。300～800 nm 区域内，不同样品的透光率都超过 80%，具有良好的透光性[16]。样品 #1 在 210 nm 波长出现较为陡峭的吸收边。O_2 加入后，β-Ga_2O_3 薄膜光谱透射率吸收边向长波长移动并趋缓，薄膜透射率效率下降(#2～#3)。O_2 加入后，β-Ga_2O_3 薄膜结晶质量变差是造成透射率下降的原因，除了上文中提到的晶粒尺寸变小，O_2 加入后可能造成 β-Ga_2O_3 薄膜中 Ga/O 原子比变化以及杂质数量变化，仍需要进一步探索。

研究进一步分析了氧分压对薄膜光学带隙的影响。图 5 为不同溅射气氛下制备的 β-Ga_2O_3 薄膜的光学禁带宽度。

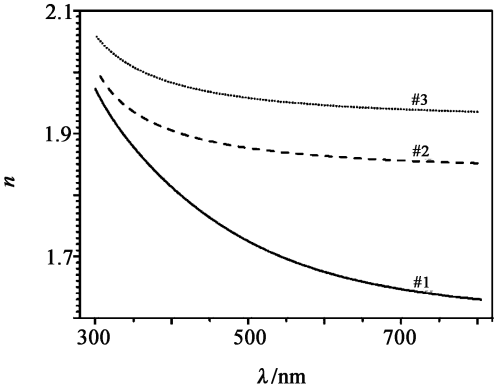


图 3 不同 β-Ga_2O_3 薄膜样品的折射率与入射波长的关系

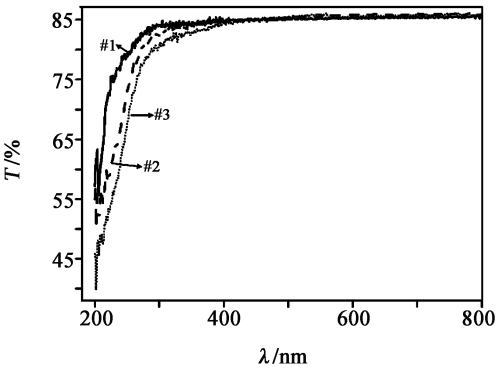


图 4 不同 β-Ga_2O_3 薄膜样品的透射率与入射波长的关系

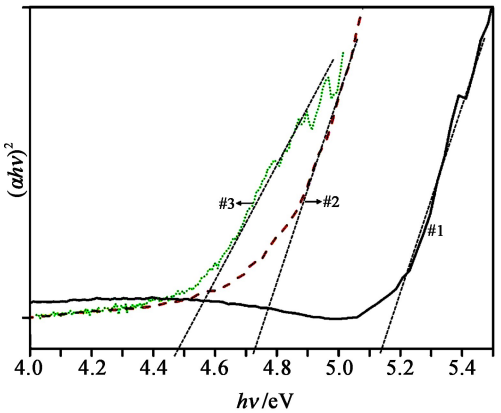


图 5 不同溅射气氛下制备的 β-Ga_2O_3 薄膜的光学带隙

图 5 中虚线与 $(\alpha h\upsilon)^2=0$ 线交点的横坐标为光学禁带宽度(E_g)。当溅射气氛是 Ar 时，β-Ga_2O_3 薄膜的光学禁带宽度约为 5.12 eV。当氧分压为 9%时，制备出的 β-Ga_2O_3 薄膜的光学禁带宽度降至 4.72 eV。随着氧分压进一步增大到 23%，光学禁带宽度降至 4.48 eV。造成 β-Ga_2O_3 薄膜光学带隙降低的原因可能是：一方面，O_2 加入溅射气体中，到达衬底表面的杂质粒子能量减弱，较低的能量无法支撑其挣脱衬底表面吸附，从而停留在衬底表面

形成杂质，影响外延薄膜的光学禁带宽度[17]。另一方面，O_2 加入溅射气氛造成 β-Ga_2O_3 薄膜结晶质量变差，可能在禁带范围内产生由晶体缺陷形成的缺陷能级，进而降低光学带隙。禁带宽度变窄对 β-Ga_2O_3 材料耐压性能不利，并且以此为基础的光电器件的工作波段会向长波长延伸[18]。

3　结论

本文利用磁控溅射在 c-plane 蓝宝石衬底上制备了 Ga_2O_3 薄膜，然后通过高温热退火处理，再结晶获得了 β-Ga_2O_3 单晶薄膜。由于成膜过程与 Ar^+ 离子、目标粒子的数量及动能密切相关，因此调控氧分压将显著影响 β-Ga_2O_3 薄膜的结构。通过研究 XRD 图谱和 AFM 结果发现，O_2 加入溅射气氛造成了 β-Ga_2O_3 薄膜的结晶质量变差，但薄膜表面形貌趋于平整，这可能是由于 O_2 加入溅射气氛使得溅射粒子 Ar^+ 和目标粒子数量明显减少，粒子动能降低所致。基于氧分压的粒子数量和动能调控将进一步影响 β-Ga_2O_3 薄膜的光学折射率、透过率以及光学带隙等光学特性。综合研究结果表明，降低氧分压有利于提高 β-Ga_2O_3 薄膜的结晶质量，明显增大透过率和光学带隙；相反的是，提高氧分压则有利于提高薄膜的表面平整度、薄膜致密度以及光学折射率。

参考文献：

[1] Li M Q, Yang N, W G G, et al. Highly preferred orientation of Ga_2O_3 films sputtered on SiC substrates for deep UV photodetector application[J]. Appl. Surf. Sci., 2019, 471(31): 694-702.

[2] Higashiwaki M, Sasaki K, Murakami H, et al. Recent progress in Ga_2O_3 power devices [J]. Semicond. Sci. Technol., 2016, 31(3): 034001.

[3] Roy R, Hill V, Osborn E. Polymorphism of Ga_2O_3 and the system Ga_2O_3-H_2O[J]. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74(3): 719-722.

[4] An Y, Dai L, Wu Y, et al. Epitaxial growth of β-Ga_2O_3 thin films on Ga_2O_3 and Al_2O_3 substrates by using pulsed laser deposition[J]. J. of Adv. Dielectrics, 2019, 9(4): 1950032.

[5] 马海林，苏　庆. 氧分压对溅射制备氧化镓薄膜结构及光学带隙的影响[J]. 物理学报，2014, 63(11): 116701.
Ma H L, Su Q. Effect of oxygen pressure on structure and optical bandgap of gallium oxide thin films prepared by sputtering[J]. Acta Phys. Sin., 2014, 63(11): 116701.

[6] Dong L, Jia R, Xin B, et al. Effects of post-annealing temperature and oxygen concentration during sputtering on the structural and optical properties of β-Ga_2O_3 films[J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 2016, 34(6): 060602.

[7] Huang L, Feng Q, Han G. Comparison study of β-Ga_2O_3 photodetectors grown on sapphire at different oxygen pressures[J]. IEEE Photon. J., 2017, 9(4): 1-8.

[8] Shariati M, Choranneviss M, Hosseini H, et al. Effect of annealing temperature on properties of Al－Cu－N thin films deposited by DC magnetron sputtering [J]. Surf. Coat Technol., 2007, 201: 5570-5573.

[9] Ou S, Wuu D, Fu Y, et al. Growth and etching characteristics of gallium oxide thin films by pulsed laser deposition[J]. Mater. Chem. Phys., 2012, 133(2): 700-705.

[10] Nakagomi S, Kokubun Y. Crystal orientation of β-Ga_2O_3 thin films formed on c-plane and a-plane sapphire substrate [J]. J. Cryst. Growth, 2012, 349(1): 12-18.

[11] 支钰崧. 基于氧化镓薄膜的异质结构制备及其性能研究[D]. 杭州：浙江理工大学，2015: 42-43.
Zhi Yusong. Fabrication and characterization of the β-Ga_2O_3 based heterojunction [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2015: 42-43.

[12] Vancoppenolle V, Jouan P, Wautelet M, et al. DC magnetron sputtering deposition of TiO_2 films in argon-oxygen gas mixtures: Theory and experiments[J]. Surf. and Coat. Technol., 1999, 116-119: 933-937.

[13] Behrisch R. Sputtering by Particle Bombardment Ⅰ[M]. Berlin: Springer, 1981: 145.

[14] 张端明. 脉冲激光沉积动力学与玻璃基薄膜[M]. 武汉：湖北科学技术出版社，2006.
Zhang Duanming. Pulsed Laser Deposition Dynamics and Thin Film Deposited on Glass[M]. Wuhan: Hubei Science and Technology Press, 2006.

[15] Passlack M, Schubert E F, Hobson W S, et al. Ga_2O_3 films for dielectronic and optoelectronic applications[J]. J. Appl. Phys., 1995, 77(2): 686-693.

[16] Ramachandran K R, Dendooven J, Botterman J. Plasma enhanced atomic layer deposition of Ga_2O_3 thin films[J]. J. Mater. Chem. A, 2014, 2(45): 19232-19238.

[17] 弭　伟. Beta-氧化镓异质外延薄膜的制备及特性研究[D]. 济南：山东大学，2014.
Mi W. Preparation and characterization of β-Ga_2O_3 heteroepitaxy films[D]. Ji'nan: Shandong University, 2014.

[18] Monroy E, Omnès F, Calle F. Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors [J]. Semicond. Sci. Technol., 2003, 18(4): R33-R51.

作者简介：

董　斌(1989－)，女，河北省石家庄市人，博士，从事半导体材料的合成及相关器件的研制；

刘宁炀(1984－)，男，广西省梧州市人，博士，主要从事宽禁带半导体材料与器件研究。