宽禁带半导体材料与器件专题

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022051801

GaAs 衬底上 β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜的 MOCVD 制备

陈 威，焦 腾，李赜明，刁肇悌，李政达，党新明，陈佩然，董 鑫*

（吉林大学 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室，长春 130012）

摘 要： 将热氧化与 MOCVD 工艺相结合，总结了一种在本征 GaAs 衬底上进行 β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜制备的工艺，该工艺不涉及金属催化剂与复杂刻蚀，工艺更为简单。使用扫描电子显微镜对所制备薄膜的形貌特征进行了表征与分析，发现所制备的纳米点阵薄膜呈现五方的柱状结构。对所制备样品进行了 X 射线衍射、拉曼振动、光致发光谱的测试，结果表明薄膜的晶体质量随着 MOCVD 生长温度与Ⅵ/Ⅲ比的提高而得到优化。使用有限元法(FEM)仿真验证了 β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜制备的高陷光特点。

关键词： β-Ga_2O_3；MOCVD；纳米点阵薄膜

中图分类号： TN304 **文章编号：** 1001－5868(2022)03－0438－06

Preparation of β-Ga_2O_3 Nanodot Array Films on GaAs Substrates by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

CHEN Wei, JIAO Teng, LI Zeming, DIAO Zhaoti,
LI Zhengda, DANG Xinming, CHEN Peiran, DONG Xin

(State Key Lab. on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, CHN)

Abstract: β-Ga_2O_3 nanodot array films on intrinsic GaAs substrates have been presented by combining thermal oxidation and MOCVD technology, which does not involve metal catalysts or complex etching. Morphological features of the prepared films were characterized and analyzed by scanning electron microscope (SEM). It is found that the β-Ga_2O_3 nanodot array films show a pentagonal columnar structure. X-ray diffraction, Raman vibration, and photoluminescence were performed on the prepared samples, and the results show that the crystal quality of the films is optimized with the increase of MOCVD growth temperature and Ⅵ/Ⅲ ratio. The finite element method (FEM) simulations verify that the β-Ga_2O_3 nanodot array films are highly light trapping. The nanodot array films prepared by this process show high specific surface area with high light trapping.

Key words: β-Ga_2O_3; MOCVD; nanodot array films

0 引言

宽禁带半导体技术的发展方兴未艾。近年来，作为重要的宽带隙半导体材料之一，氧化镓(Ga_2O_3)以 4.5～4.9 eV 的超宽带隙、高品质因子等优点，在高功率电子器件领域受到了广泛关注[1-3]。Ga_2O_3 材料存在五种不同的晶型，其中 β 相氧化镓(β-Ga_2O_3)为 Ga_2O_3 的最稳定相，相关研究工作较多[4]。与 MgZnO 及 AlGaN 等需要带隙调制的合金化合物半导体相比[5]，β-Ga_2O_3 对应于 200～280 nm 日盲波段的光学带隙令其在日盲紫外(SBUV)传感中具有独特优势[6-8]。薄膜材料是实现器件功能的载体，β-Ga_2O_3 薄膜材料在几何结构

收稿日期：2022－05－18.

基金项目：国家自然科学基金项目(61774072).

* 通信作者：董 鑫 E-mail：dongx@jlu.edu.cn

方面可以分为平面与非平面两类，而目前基于 β-Ga_2O_3 平面薄膜的 SBUV 光电探测器已有许多报道。2019 年，郑州大学制备了基于 β-Ga_2O_3/金刚石异质结的自供电的 SBUV 光电探测器，在零偏压下，器件显示出 0.2 mA·W^{-1} 的峰值光响应度和在 270 nm 处的截止波长[9]。此外，西安电子科技大学探讨了使用激光分子束外延技术在蓝宝石衬底上的异质外延与氧化镓单晶衬底上的同质外延薄膜的不同晶体性质对 SBUV 的光响应的影响，研究结果表明在蓝宝石上外延生长的 β-Ga_2O_3 光电探测器会产生光学带隙的蓝移[10]。然而 β-Ga_2O_3 薄膜的平面几何结构会导致很大部分的被探测光能量被反射回环境中，光子捕获效率低，一定程度上会制约此类光电探测器的光响应度。而相比于平面薄膜，具有三维立体特点的纳米结构薄膜具有比表面积高、对应波长域的光学共振等特点，这种高陷光的特性更有利于提高光电探测器的光响应度。已有部分 β-Ga_2O_3 纳米结构薄膜在 SBUV 探测应用中的报道。2021 年，中国科学院重庆绿色智能技术研究院采用金作为催化剂在框架化蓝宝石衬底上制备了 β-Ga_2O_3 纳米线网络结构，并制备了 SBUV 光电探测器，测试结果显示此器件对 SBUV 光有明显的响应，而在 365 nm 的探测波长下几乎没有响应[11]。日本东京大学报道了基于 β-Ga_2O_3 桥连纳米线的 SBUV 探测器，其具有 20 ms 的高响应速度[12]。目前，纳米结构薄膜的生长一般被归纳为自上而下与至下而上两种过程。然而，在至下而上的生长过程中，目前大多数的纳米结构薄膜采用金属作为催化剂进行生长，金属催化剂会残留于纳米结构薄膜中，其引入的深能级存在劣化 SBUV 探测器的探测性能的问题[13]。另外，在自上而下的生长过程中普遍使用的刻蚀方法具有工艺复杂的缺点，而且会引起不可避免的晶格损伤[14]。这些刻蚀或金属催化方法存在的劣势与薄膜制备所需的复杂的工艺是目前 β-Ga_2O_3 纳米结构薄膜应用中亟待解决的难题。

本文采用热氧化法与 MOCVD 工艺相结合，即利用 GaAs 表面高温热分解的特点，通过热氧化法在本征 GaAs 衬底上制备了 Ga_2O_3 纳米点阵的种子层，在此基础上使用 MOCVD 工艺生长了 β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜。通过使用 GaAs 衬底，可以在热氧化过程中由 GaAs 衬底的受热分解提供制备 Ga_2O_3 种子层所需的反应源(Ga)而无需引入金属催化剂，实现工艺简化的目的。而 MOCVD 工艺则具有可重复性好、制备薄膜晶体质量高等优点。我们通过 X 射线衍射(XRD)、激光共聚焦拉曼分析(Raman)、光致发光测试(PL)分析了薄膜的晶体结构和光学特性。通过仿真验证了纳米点阵薄膜的高陷光特点。我们报道的 β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜具有高比表面积的特点，将为 β-Ga_2O_3 基探测器制备提供一种模式。

1　实验

该 β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜的制备是以我们之前报道的 β-Ga_2O_3 纳米结构薄膜制备工作为基础的，该方法可以无催化剂地制备高比表面积 β-Ga_2O_3 纳米结构薄膜[15]。首先以本征 GaAs 作为衬底，晶面为(100)。将 GaAs 衬底依次在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗 5 min 后用氮气吹干，以清洁衬底表面脏污。然后将样品置入管式退火炉(OTF-1200X-4-RTP，合肥科晶)中进行热氧化。热氧化实验的温度为 800 ℃，使用高纯氮气(5N)作为反应气体高纯氧气(5N)的载气，反应的压强保持在 $9.999\,18\times10^4$ Pa，反应持续 30 min。氧化过程中通入氧气与氮气的流速分别为 1.5 和 0.2 L/min。实验结束后在氮气氛围内降至室温。降温过程中氮气的流量为 4 L/min。在此基础上，使用高温 MOCVD 工艺进行 β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜的生长。以三甲基镓(TMGa)和高纯氧气(5N)作为生长的金属源和氧源，高纯氩气(6N)作 TMGa 的载气[16]。使用场发射扫描电子显微镜(SEM，JSM-7610，JEOL)观察纳米点阵的表面和截面特征。利用 X 射线衍射仪(XRD，SmartLabSE，Rigaku)表征 β-Ga_2O_3 纳米点阵的结晶特性。采用共焦拉曼光谱仪(Raman，LabRAM HR Evolution，Horiba)在 532 nm 激光激发下测试样品的拉曼散射。β-Ga_2O_3 薄膜的的 PL 特性由自搭建的测试平台测得。PL 由波长为 235 nm 的 YAG 激光器激发，激发光由光谱仪(iHR550，Horiba)检测。所有测试均在室温下进行。

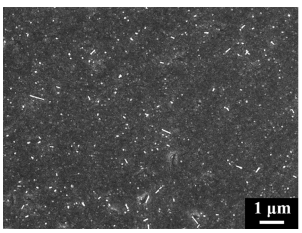
2　结果与讨论

为了优化薄膜的质量，我们对不同生长温度与Ⅵ/Ⅲ比对纳米点阵薄膜形貌与质量的影响做了研究。所有样品的 MOCVD 生长压强均保持在 2×10^3 Pa。将不同样品依次编号为样品 A 至样品

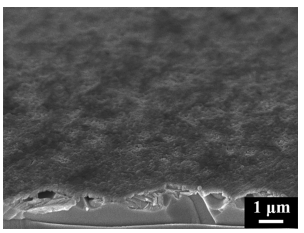
D。样品 A 代表热氧化法制备的种子层，样品 B 至 D 分别代表以样品 A 为模板在 750 ℃下以 22.3×10^3 的Ⅵ/Ⅲ比、在 700 ℃下以 22.3×10^3 的Ⅵ/Ⅲ比和在 700 ℃下以 66.9×10^3 的Ⅵ/Ⅲ比进行的 MOCVD 生长的样品。Ⅵ/Ⅲ比的调节是通过固定 O 源流量而调节 Ga 源流量实现的。

2.1 SEM 图像分析

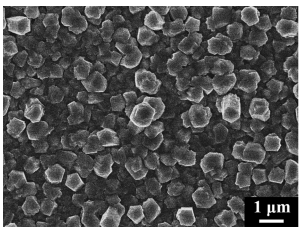
对样品进行了 SEM 测试，以分析不同样品的形貌特征。如图 1(a)，(c)，(e)，(g)分别为样品 A 至样品 D 的俯视角度 SEM 图像；(b)，(d)，(f)，(h)为样品 A 至样品 D 的 45°侧视角度 SEM 图像；(i)为不同样品中纳米结构平均直径(D)示意图。从图 1(a)和(b)可看到本征 GaAs 衬底经过热氧化后，样品 A 表面形成了一层致密的薄膜。薄膜表面平整且呈现颗粒状结构。该层薄膜的形成是源于本征 GaAs 衬底表面在高温下热分解，表面的 As 元素会以气化形式脱离，而留下的 Ga 则会形成团簇并与氧气反应而生成颗粒状 Ga_2O_3。该层薄膜为后续纳米点阵的生长提供了有效的点位。具体反应机理分析与我们之前报道的相同[15]。在 MOCVD 工艺生长后，样品 A 表面生成了 β-Ga_2O_3 纳米点阵结构。如图 1(c)，(e)，(g)所示，β-Ga_2O_3 纳米点阵结构呈现柱状结构。温度由 750 ℃(样品 B)下降至 700 ℃(样品 C 和 D)后，纳米柱的顶部轮廓从类五边形变化为圆滑状，柱侧壁变得粗糙，这是由于温度降低减小了反应源的能量，进而导致其迁移长度降低，原子不足以迁移至晶体形成规则几何的位置，晶体质量下降。另外，由图 1(i)可发现，相比于样品 B，样品 C 中纳米结构直径减小，这是由于生长温度下降后，反应物在薄膜表面沉积所致。另外，Ⅵ/Ⅲ比提高后，样品 D 与 C 的直径相比其纳米结构下降，这与 Ga 源流量减小致使生长速度减慢有关。由图 1(d)，(f)，(h)可看到，通过控制 MOCVD 过程中的反应温度与Ⅵ/Ⅲ比例减慢反应速度，可以控制纳米结构的纵向生长，样品 D 中的纳米结构明显更高。



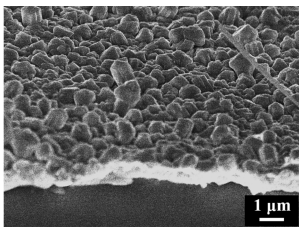
(a) 样品 A 俯视



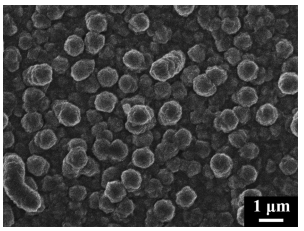
(b) 样品 A 45°侧视



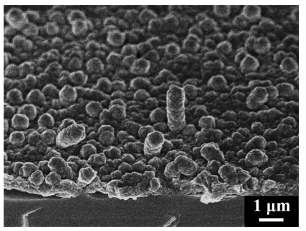
(c) 样品 B 俯视



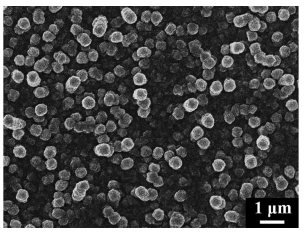
(d) 样品 B 45°侧视



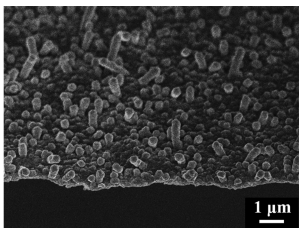
(e) 样品 C 俯视



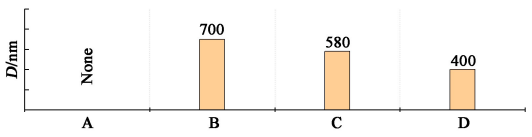
(f) 样品 C 45°侧视



(g) 样品 D 俯视



(h) 样品 D 45°侧视



(i) 不同样品中纳米结构平均直径示意图

图 1 不同样品的 SEM 形貌图与纳米结构平均直径示意图

2.2 XRD 图谱分析

为了探究热氧化与 MOCVD 两步制备的 β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜的晶体特性，我们对制得的 4 个样品的 XRD 谱进行了测试。图 2 为 4 个样品的 XRD 图谱。由测试结果可发现，4 个样品均未显示出属于 GaAs 的衍射峰，这可能是由于纳米点阵薄膜表面的立体结构对 X 射线的散射与吸收作用导致的。此外，XRD 图谱显示所有的样品均存在相同位置的多个晶体衍射峰，在 30.0°处属于 β-Ga_2O_3 的(400)晶面特征峰最高(PDF 43-1013)，说明所制备的薄膜是以(400)为优先取向的多晶态 β-Ga_2O_3，这种取向与已报道的结果相一致[15,17]。而图谱中位于 25.1°位置的衍射峰则可能是 As 的(003)晶面衍射峰(PDF 05-0632)。在同样的测试条件下，我们发现在 750 ℃下 MOCVD 生长的样品 B 的主衍射峰最强，而 700 ℃下的样品 C 与 D 的峰强与种子层样品 A 区别很小，这说明 MOCVD 生长受温度影

响较大，适当的 MOCVD 生长工艺条件有助于形成比种子层晶体质量更高的纳米点阵薄膜。

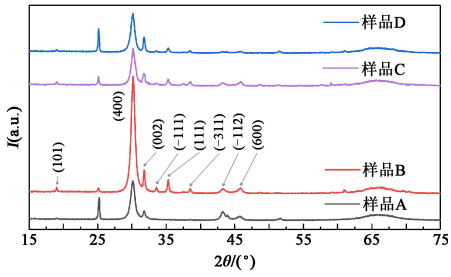


图 2　样品 A 至 D 的 XRD 图谱

2.3　Raman 图谱分析

对所制备的样品 Raman 振动谱进行了测试，以分析薄膜结构特性与物质构成，如图 3 所示。Raman 图谱显示，样品 A 与样品 C 和 D 都具有三个相同峰位的振动峰，其中位于 200 cm^{-1} 的是 β-Ga_2O_3 的 $Ag^{(3)}$ 特征峰[18]，位于 256 cm^{-1} 的是 As 单质的 Ag^2 特征峰[19]，位于 268 cm^{-1} 的肩峰是 GaAs 的 TO 特征峰，而 290 cm^{-1} 处的则是 GaAs 的 LO 特征峰。值得注意的是，(100)晶面的 GaAs 的 TO 峰是禁戒的，而实际测试结果可能是测试激光与样品并不完全垂直以及热氧化过程对 GaAs 表面晶格的影响导致的[20]。而样品 B 未测得属于 GaAs 衬底的特征峰，这进一步证明纳米点阵薄膜的陷光特性。此外，As 的残留问题需要进一步地探究实验条件来解决。

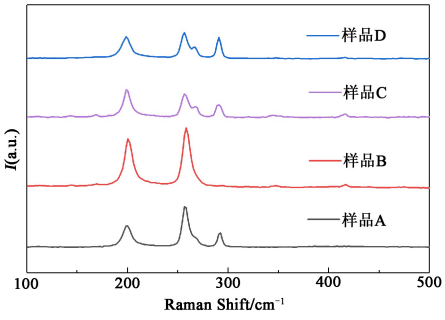


图 3　样品 A 至 D 的 Raman 图谱

2.4　PL 特性分析

表征材料的 PL 特性是分析电子能带的重要手段，我们对所有样品的 PL 进行了测试。图 4 为各个样品测得的 PL 光谱。由图 4 可发现，热氧化后形成种子层的样品 A 几乎探测不到发光峰，而经过 MOCVD 生长后的样品中都观测到了两个发光峰，其中位于 360 nm 处的紫外发光是束缚激子的辐射复合产生的，而 410 nm 处的蓝光发光是受主施主对的辐射复合产生的[21]。此外，从样品 D 至样品 A 中可以看到两个发光峰强度依次提高，这说明杂质与晶格缺陷引起的非辐射复合随 MOCVD 工艺条件的变化而减弱，样品 B 具有最好的晶体质量，这与 XRD 图谱与表面形貌的分析结果相吻合。

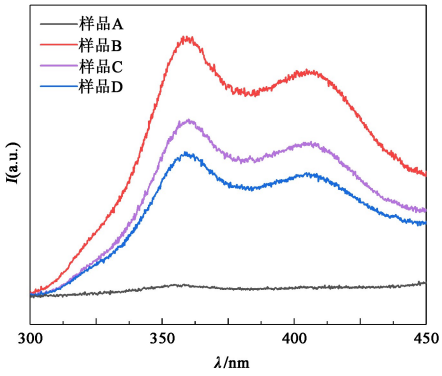
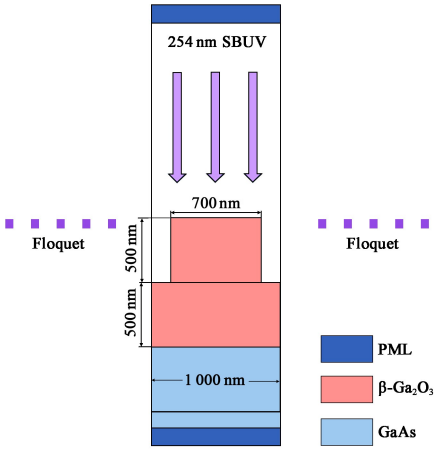


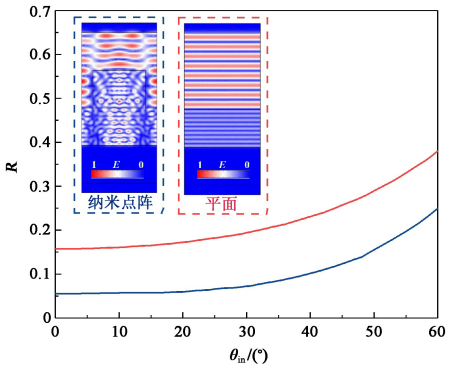
图 4　样品 A 至 D 的 PL 图谱

2.5　光学特性仿真

使用基于 FEM 的 COMSOL Multiphysics 软件对 β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜的光学特性进行了仿真，如图 5 所示。图 5(a)为仿真结构示意图，我们对样品 B 的纳米点阵中二维截面的一个周期进行了建模，β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜构建为 500 nm 厚的平面薄膜上高度为 500 nm，宽度为 700 nm 的矩形结构。模型左右侧定义为周期性边界条件以模拟周期重复结构，模型顶部与底部建立了完美匹配层以吸收反射光。而作为对比的则为 500 nm 厚的 β-Ga_2O_3 平面薄膜。入射平面波波长均为 254 nm。由图 5(b)的仿真结果可以看出，在 254 nm 的入射波长下，β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜与平面薄膜的反射率随入射角的增大而提高，在 0°(垂直入射)时 β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜的反射率为 0.05，而平面薄膜



(a)　仿真结构示意图



(b) 纳米点阵与平面薄膜的反射率(插图为光场分布)

图 5 仿真建模结构与 254 nm 波长下的反射率随入射角的变化

则为 0.15。由图 5(b)的插图中可以看到,相比平面薄膜的光场分布,在 β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜中产生了明显的光学共振效应。仿真结果证明 β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜具有良好的陷光效果。

3 结论

通过热氧化与 MOCVD 工艺相结合,在 GaAs 衬底上制备了 β-Ga_2O_3 纳米点阵薄膜。使用 SEM 对所制备薄膜的形貌特征进行了分析,观察发现所制备的纳米点阵薄膜呈现五方的柱状结构,不同的 MOCVD 生长条件对柱状结构形貌的影响很大。在优化的工艺参数下,可以通过改变生长时间调控所制备点阵薄膜的尺寸。对所制备薄膜的 XRD 图谱的分析显示,所制备薄膜为以(400)晶面为优先取向的 β-Ga_2O_3 多晶薄膜。Raman 谱表明所制备薄膜为 β-Ga_2O_3,且可能含有 As 杂质。XRD 与 Raman 测试均未发现属于 GaAs 的特征峰,这可能与薄膜的高陷光特性有关。PL 测试观测到了属于 β-Ga_2O_3 的特征发光峰,而且峰强度随着晶体质量的优化而提高。理论仿真结果显示对于垂直入射光,β-Ga_2O_3 平面薄膜的反射率为 0.15,而纳米点阵薄膜为 0.05。这种方法制备的纳米点阵薄膜具有高比表面积与高陷光的效果,且不涉及金属催化剂与复杂的刻蚀工艺,过程较为简单。目前这种方法仍有提高空间,如薄膜的几何结构在 MOCVD 生长过程中的控制、晶体质量的优化、As 杂质的去除等都需要进一步的实验探究。

参考文献:

[1] Green A J, Chabak K D, Baldini M, et al. Beta-Ga_2O_3 MOSFETs for radio frequency operation[J]. IEEE Electron Device Letters, 2017, 38(6): 790-793.

[2] Li W, Hu Z, Nomoto K, et al. 1 230 V beta-Ga_2O_3 trench Schottky barrier diodes with an ultra-low leakage current of <1 mμA/cm^2[J]. Appl. Phys. Lett., 2018, 113(20): 202101-202105.

[3] Watahiki T, Yuda Y, Furukawa A, et al. Heterojunction p-Cu_2O/n-Ga_2O_3 diode with high breakdown voltage[J]. Appl. Phys. Lett., 2017, 111(22): 222104-222106.

[4] Pearton S J, Yang J, Cary P H, et al. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices[J]. Appl. Phys. Rev., 2018, 5(1): 011301-011356.

[5] Hwang J D, Lin G S. Single- and dual-wavelength photodetectors with MgZnO/ZnO metal-semiconductor-metal structure by varying the bias voltage[J]. Nanotechnology, 2016, 27(37): 375502.

[6] Oshima T, Okuno T, Arai N, et al. Vertical solar-blind deep-ultraviolet schottky photodetectors based on β-Ga_2O_3 substrates[J]. Appl. Phys. Express, 2008, 1(1): 011202-011204.

[7] Kokubun Y, Miura K, Endo F, et al. Sol-gel prepared β-Ga_2O_3 thin films for ultraviolet photodetectors[J]. Appl. Phys. Lett., 2007(90): 31912.

[8] Hu G C, Shan C X, Zhang N, et al. High gain Ga_2O_3 solar-blind photodetectors realized via a carrier multiplication process[J]. Optics Express, 2015, 23(10): 13554-13561.

[9] Chen Y-C, Lu Y-J, Lin C-N, et al. Self-powered diamond/β-Ga_2O_3 photodetectors for solar-blind imaging[J]. J. of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices, 2018, 6(21): 5727-5732.

[10] Feng Q, Huang L, Han G, et al. Comparison study of beta-Ga_2O_3 photodetectors on bulk substrate and sapphire[J]. IEEE Trans. on Electron Devices, 2016(63): 3578-3583.

[11] Zhang M, Kang S, Wang L, et al. Facile synthesis of β-Ga_2O_3 nanowires network for solar-blind ultraviolet photodetector[J]. J. of Phys. D: Appl. Phys., 2021, 54(17): 175106-175114.

[12] Li Y, Tokizono T, Liao M, et al. Efficient assembly of bridged β-Ga_2O_3 nanowires for solar-blind photodetection[J]. Adv. Functional Materials, 2010, 20(22): 3972-3978.

[13] Chen X, Liu K, Zhang Z, et al. Self-powered solar-blind photodetector with fast response based on Au/β-Ga_2O_3 nanowires array film Schottky junction[J]. ACS Appl. Materials & Interfaces, 2016, 8(6): 4185-4191.

[14] DeJarld M, Shin J C, Chern W, et al. Formation of high aspect ratio GaAs nanostructures with metal-assisted chemical etching[J]. Nano Lett., 2011, 11(12): 5259-5263.

[15] Chen W, Jiao T, Li Z, et al. Preparation of β-Ga_2O_3 nanostructured films by thermal oxidation of GaAs substrate [J]. Ceramics International, 2022, 48(4): 5698-5703.

[16] Jiao T, Li Z, Chen W, et al. Stable electron concentration

Si-doped beta-Ga_2O_3 films homoepitaxial growth by MOCVD [J]. Coatings, 2021, 11: 589-596.

[17] Chen Y, Liang H, Xia X, et al. Effect of growth pressure on the characteristics of [beta]-Ga_2O_3 films grown on GaAs substrates by MOCVD method[J]. Appl. Surface Science, 2015, 325(15): 258-261.

[18] Kranert C, Sturm C, Schmidt-Grund R, et al. Raman tensor elements of β-Ga_2O_3 [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 35964.

[19] Zhu Y, Zheng W, Wang W, et al. Raman tensor of layered black arsenic[J]. J. of Raman Spectroscopy, 2020, 51(8): 1324-1330.

[20] Wan K, Young J F. Interaction of longitudinal-optic phonons with free holes as evidenced in Raman spectra from Be-doped p-type GaAs[J]. Phys. Rev. B, Condensed Matter, 1990, 41(15): 10772-10779.

[21] Ho Q D, Frauenheim T, Deák P. Origin of photoluminescence in β-Ga_2O_3[J]. Physical Rev. B, 2018, 97: 115163-115166.

作者简介：

陈　威(1995—)，男，吉林省通化市人，博士，主要从事宽禁带半导体材料的研究；

董　鑫(1980—)，男，吉林省桦甸市人，博士，教授，博士生导师，主要从事宽禁带半导体材料及器件的研究。