

金属有机物化学气相沉积法生长 $\text{Ga}_{x(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜的结构及光电性能研究^{*}

杨帆 马瑾[†] 孔令沂 栾彩娜 朱振

(山东大学物理学院, 济南 250100)

(2008 年 10 月 22 日收到, 2009 年 2 月 16 日收到修改稿)

采用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)法在蓝宝石(0001)衬底上制备出了 $\text{Ga}_{x(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ ($x = 0.1\text{—}0.9$)薄膜, 研究了薄膜的结构、电学和光学特性以及退火处理对薄膜性质的影响. 测量结果表明: 当 In 组分 $x = 0.2$ 时, 样品为单斜 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 结构; $x = 0.5$ 的样品, 薄膜呈现非晶结构, 退火处理后薄膜结构得到明显的改善, 由非晶结构转变为具有(222)单一取向的立方 In_2O_3 结构; 对于 $x = 0.8$, 薄膜为立方 In_2O_3 结构, 退火后薄膜的晶体质量得到提高. 在可见光区薄膜本身的透过率均达到了 85% 以上, 带隙宽度随样品中 Ga 含量的改变在 3.76—4.43 eV 之间变化, 且经退火处理后带隙宽度明显增大.

关键词: 金属有机物化学气相沉积, $\text{Ga}_{x(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜, 蓝宝石衬底, 退火

PACC: 6110, 6855, 8115G

1. 引言

近年来, 由于透明氧化物半导体材料在发光二极管、激光器、紫外探测器、透明薄膜晶体管、薄膜太阳能电池及平面显示等方面具有广阔的应用前景, 因而引起了人们的广泛关注. In_2O_3 和 Ga_2O_3 是具有直接带隙的透明氧化物半导体材料, 带隙宽度分别为 3.6 和 4.9 eV. In_2O_3 作为一种重要的 n 型半导体材料, 特别是锡掺杂的氧化铟(ITO), 因其优良的光电性能而被广泛应用于平面显示等领域^[1,2]. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 是一种很有潜力的深紫外透明导电材料^[3,4], 但是其过高的带隙宽度使得 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 作为深紫外透明导电薄膜材料存在一定的困难. $\text{Ga}_{x(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ 材料可以认为是 Ga_2O_3 和 In_2O_3 两种材料的合金, 其带隙宽度可以通过改变样品中 Ga 与 In 的比例, 在 3.6—4.9 eV 之间调制^[5], 该材料廉价且无毒, 因此是一种很有希望的紫外光电材料.

到目前为止, 对于 Ga_2O_3 及 In_2O_3 这两种透明氧化物半导体材料的报道较多^[6-8], 然而制备 $\text{Ga}_{x(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜的报道很少, 特别是采用金属有机

物化学气相沉积(MOCVD)方法尚未见报道. 本文采用 MOCVD 方法在蓝宝石(0001)衬底上生长出 $\text{Ga}_{x(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$)薄膜, 利用高温退火改善薄膜结晶质量, 系统地研究了薄膜的结构、电学和光学特性.

2. 实 验

2.1. 样品制备

利用 MOCVD 反应系统在蓝宝石(0001)衬底上生长 $\text{Ga}_{x(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜, 系统的基础真空度为 $\sim 10^{-5}$ Pa. 分别采用 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ (纯度 99.9999%) 作为铟源和镓源, 以高纯 O_2 作为氧源, 超高纯 N_2 (纯度 99.999999%) 作为载气, 其流量皆由质量流量计控制. 金属有机源和 O_2 分别通过两个独立管路进入反应室. 实验中, 制备样品的生长参数如下: 生长过程中反应室压强为 50 Torr (1 Torr = 133 Pa), 铟源及镓源源瓶温度分别维持在 28 °C 和 -14 °C, O_2 流量为 50 sccm, 通过改变金属有机源载气流量控制通入反应室的 Ga 源与 In 源的流量, 生

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50672054)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yangfanemily@mail.sdu.edu.cn

长温度为 550 ℃. 退火处理是在空气中 700 ℃ 条件下进行的, 退火时间为 30 min.

2.2. 分析测试

利用 RIGAKU D/MAX- γ B 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (Cu $K\alpha$ 辐射, 波长 0.54184 nm) 研究样品的结构性质. 用日本 Shimadzu 公司生产的 TV1900 型双光束紫外可见分光光度计测量样品的光学透过率. 薄膜的厚度是用卢瑟福背散射 (RBS) 方法测得的, 离子源采用 2 MeV 的 He^{2+} . 霍尔迁移率和载流子浓度是在室温下利用 van der Pauw 法测量的.

3. 结果和讨论

3.1. 结构分析

图 1 为不同铟含量 $\text{Ga}_{x(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜样品未退火及空气中退火后的 XRD 谱. 对于样品 $\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{1.6}\text{O}_3$ ($x = 0.8$), 如图 1 所示, 未退火和退火后只观察到了立方结构 In_2O_3 的 (222) 和 (444) 衍射峰, 未观测到 Ga_2O_3 的相. 样品经退火后 (222) 衍射峰的位置没有明显变化, 但衍射峰强度有所增强且半高宽减小, 表明退火后薄膜的晶体质量得到提高. 我们还发现, 该样品 ($x = 0.8$) 衍射峰的位置较标准 In_2O_3 晶体衍射峰向大角度方向略有偏移. 这是由于 Ga^{3+} 离子半径 (0.62 Å) 小于 In^{3+} 的半径 (0.81 Å), 当 Ga^{3+} 离子替代 In_2O_3 晶格中的 In^{3+} 离子时会使得面间距减小, Minami 等^[9] 也报道了相似的结果. 由 $\text{Ga}_{x(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ ($x = 0.5$) 样品的衍射图谱可以看出, 退火后样品的晶化程度明显提高, 由非晶转变为具有 (222) 单一择优取向的立方 In_2O_3 结构. 对 $\text{Ga}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_3$ ($x = 0.2$) 样品, 如图 1 所示, 退火处理前我们观察到了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 ($\bar{6}01$) (403) (603) 衍射峰. 经 700 ℃ 退火处理后, 样品的取向改变为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 (401) 和 (204), 同时衍射峰强度明显增大. 综上所述, 550 ℃ 生长的 $\text{Ga}_{x(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜的结构随 x 的减小, 先由立方 In_2O_3 结构转变为非晶态, 进而转变为多晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 结构. 退火处理可以改善薄膜的结构, 当富 In 时及 Ga 与 In 比例相同时, 样品的结晶质量得到了明显的提高; 富 Ga 样品的择优取向发生了明显的改变.

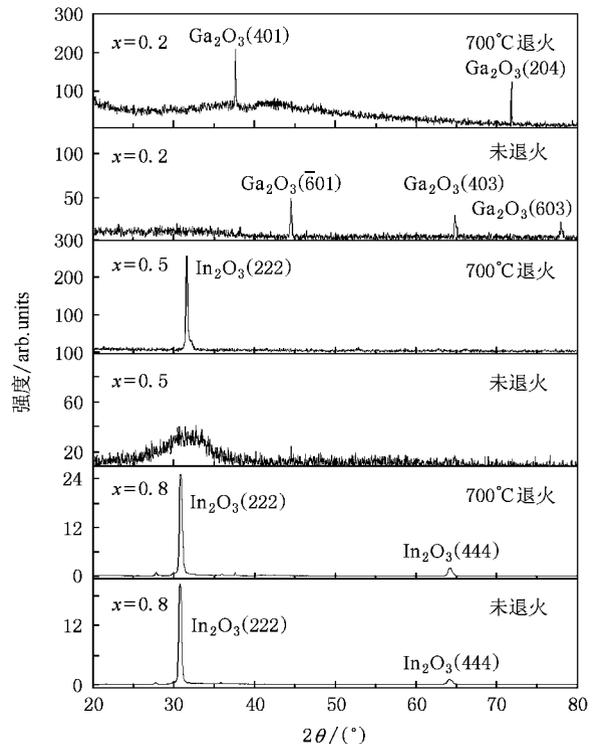


图 1 不同 In 含量下, 退火及未退火 $\text{Ga}_{x(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜样品的 XRD 谱

3.2. 光学性能分析

图 2 是未退火及 700 ℃ 退火后 $\text{Ga}_{x(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ ($x = 0.1—0.9$) 薄膜样品的室温透射谱. 由卢瑟福背散射测试得到的样品的厚度在 570—670 nm 之间. 从图 2(a) 中可以看出, 制备样品的可见光平均相对透过率大于 73%, 扣除掉蓝宝石衬底本身 (实验中所用蓝宝石衬底的可见光区平均透过率约为 85%) 的影响, 薄膜的透过率超过 85%. 如图 2(b) 所示, 经过退火处理后, 薄膜样品在近紫外区的透过率得到显著提高. 可以看到, 样品的吸收边随样品中 Ga 与 In 的比例变化而变化, 且退火处理后薄膜样品的吸收边均向短波长方向移动. 薄膜的带隙宽度可由 $\alpha^2 - h\nu$ (其中 α 为吸收系数, $h\nu$ 代表光子能量) 曲线的直线部分外推到能量轴得到. 未退火及退火处理后薄膜样品的带隙宽度 (E_g) 随 Ga 含量的变化如图 3 所示. 由图可见, 未退火样品的 E_g 在 3.76—4.43 eV 之间变化. 当样品中的 Ga 含量 ($1-x$) < 0.3 及 ($1-x$) ≥ 0.6 时, E_g 随着 Ga 含量的增加而单调增大; 在 $0.3 \leq (1-x) < 0.6$ 范围内, 随 Ga 含量的增加样品的带隙调制效果不明显, 这主要是由于样品的非晶结构及混相性质所决定的. 从图 3 中还可以看出, 退

火后样品的带隙宽度明显增大,这是因为经退火处理后薄膜的结晶质量普遍得到明显改善,这与 XRD 的结果是一致的。

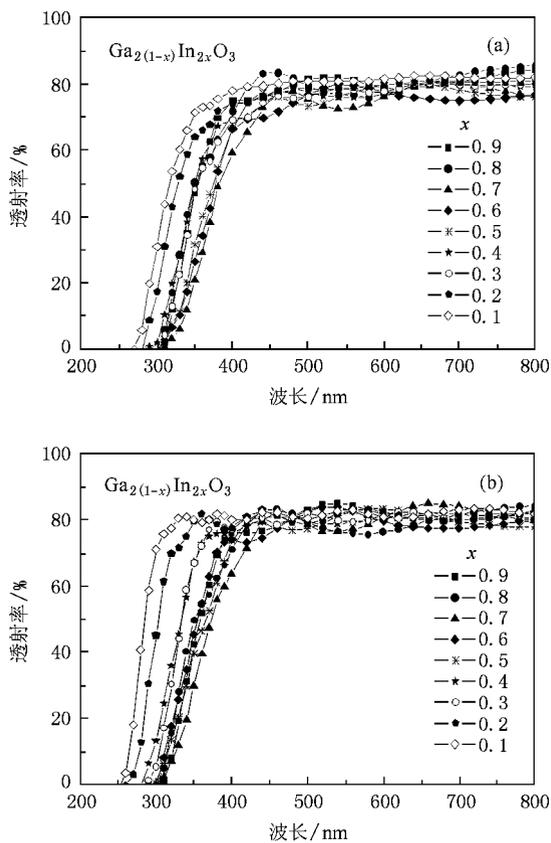


图 2 未退火和在 700 °C 下退火的 $Ga_{x(1-x)}In_{2x}O_3$ 薄膜样品的室温透射谱 (a) 未退火, (b) 700 °C 退火

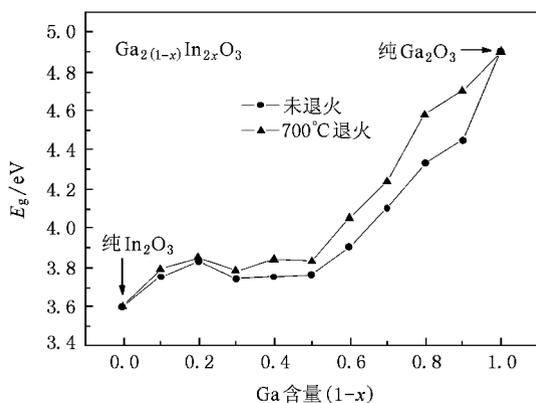


图 3 未退火和在 700 °C 下退火的 $Ga_{x(1-x)}In_{2x}O_3$ 薄膜的带隙宽度随 Ga 含量的变化关系

3.3. 电学性能分析

退火前后 $Ga_{x(1-x)}In_{2x}O_3$ 薄膜的电阻率随样品

中 Ga 含量的变化关系示于图 4. 由曲线 a 可以看出, 550 °C 生长的样品中 Ga 组分 $(1-x)$ 由 0.1 增加到 0.5 时, 薄膜的电阻率从 $3.414 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 缓慢增加到 $1.625 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 而当 Ga 的含量超过 50% 时, 薄膜的电阻率迅速增大, 达到了 $6.71 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. 这主要是由于样品的带隙宽度 E_g 随 Ga 含量的增加而增大所致. 曲线 b 为 700 °C 退火后样品的电阻率变化曲线. 可以看出, 退火处理后 $Ga_{x(1-x)}In_{2x}O_3$ 薄膜的电阻率明显增大. 这一结果表明高温退火后, 薄膜的结晶质量得到明显的改善, 缺陷减少, 同时样品的 E_g 增大, 进而使得电阻率明显增大. 图 5 给出了镓含量 $(1-x)$ 为 0.1—0.5 范围薄膜样品退火前后迁移率和载流子浓度随 Ga 含量的变化关系. 从图 5 中可以看出, 退火及未退火样品的载流子浓度和迁移率均随 Ga 含量的增加而减小. 经退火处理后, 样品的迁移率明显增大, 而载流子浓度有所降低. 迁移率的提高是由于经退火处理后, 薄膜的结晶质量明显提高所致. 载流子浓度的降低是因为退火后样品中的氧空位及晶格缺陷减小的缘故。

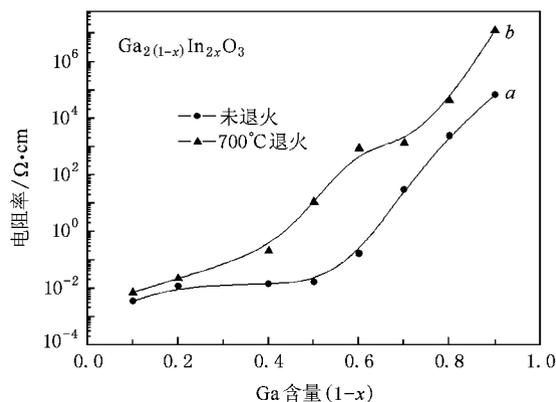


图 4 未退火和在 700 °C 下退火的 $Ga_{x(1-x)}In_{2x}O_3$ 薄膜的电阻率随样品中 Ga 含量的变化关系

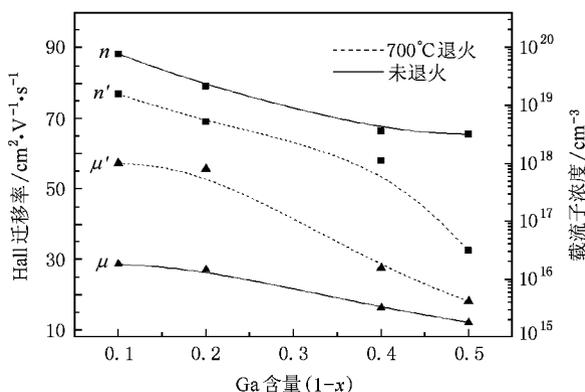


图 5 未退火和在 700 °C 下退火的样品的迁移率及载流子浓度随样品中 Ga 含量的变化关系

4. 结 论

采用 MOCVD 法在蓝宝石(0001)衬底上生长 $\text{Ga}_{\chi(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜,研究了薄膜的结构、电学和光学性质.550 °C 生长的 $\text{Ga}_{\chi(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜的结构随 x 的减小,先由立方 In_2O_3 结构转变为非晶态,进而转变为多晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 结构.700 °C 退火处理后薄膜的晶化程度明显提高,结晶质量变好. $\text{Ga}_{\chi(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜

样品的带隙宽度随 Ga 含量的改变在 3.76—4.43 eV 之间变化,且高温退火后 E_g 明显增大.薄膜的电阻率随 Ga 含量的增大由 $3.414 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 增加到 $6.71 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$,退火处理使薄膜的电阻率进一步升高. $\text{Ga}_{\chi(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ 薄膜的带隙宽度可以通过改变样品中 Ga 与 In 的比例进行调节,因此该材料在超晶格量子阱、透明半导体和紫外光电器件等方面具有潜在的应用前景.

[1] Ohta H, Orita M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2740

[2] Joseph Prince J, Ramamurthy S 2002 *J. Cryst. Growth* **240** 142

[3] Coutts T J, Young D L, Li X 2000 *MRS Bull.* **25** 58

[4] Ueda N, Hosono H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 3561

[5] Hill R 1974 *J. Phys. C* **7** 521

[6] Orita M, Hiramatsu H 2002 *Thin Solid Films* **411** 134

[7] Hu J Q, Zhu F R 2003 *Sens. Actuators B* **93** 175

[8] Koida T, Kondo M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 082104

[9] Minami T, Takeda Y 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 958

Structural, optical and electrical properties of $\text{Ga}_{\chi(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ films prepared by metalorganic chemical vapor deposition *

Yang Fan Ma Jin[†] Kong Ling-Yi Luan Cai-Na Zhu Zhen

(School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 22 October 2008; revised manuscript received 16 February 2009)

Abstract

$\text{Ga}_{\chi(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ ($x = 0.1-0.9$) thin films were prepared on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) substrates by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). The structure, the optical and electrical properties as well as the effect of annealing on the properties of the films were investigated in detail. The results indicate that the film deposited with composition $x = 0.2$ was polycrystalline with $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ structure, the film with $x = 0.5$ was amorphous and transformed into body-centered cubic (bcc) structure of In_2O_3 with a preferred orientation of (222) after annealing. For $x = 0.8$, the obtained film showed bcc structure of In_2O_3 and the crystallinity was improved after annealing treatment. The average transmittance for the films in the visible range was over 85%. The band-gap of the $\text{Ga}_{\chi(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ films can be suitably tuned from 3.76 to 4.43 eV by controlling the gallium content and it is increased obviously by annealing.

Keywords: metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), $\text{Ga}_{\chi(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ thin films, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates, annealing

PACC: 6110, 6855, 8115G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50672054).

[†] Corresponding author. E-mail: yangfanemily@mail.sdu.edu.cn