

引用格式: LI Cunyu, ZHU Xiangping, ZHAO Wei, et al. Optical Properties of Titanium-doped Gallium Oxide Thin Films by Thermal Atomic Layer Deposition[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(6):0631002

李存钰,朱香平,赵卫,等.热原子层沉积钛掺杂氧化镓薄膜的光学性能[J].光子学报,2023,52(6):0631002

热原子层沉积钛掺杂氧化镓薄膜的光学性能

李存钰^{1,2},朱香平^{1,2},赵卫^{1,2},李继超^{1,2},胡景鹏³

(1 中国科学院西安光学精密机械研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室,西安 710119)

(2 中国科学院大学,北京 100049)

(3 西安中科原子精密制造科技有限公司,西安 710110)

摘要:在 250 °C 的低温下,以三甲基镓、四(二甲氨基)钛为前驱体源, O₃ 为反应气体,采用热原子层沉积制备了 Ti 掺杂 Ga₂O₃ (TGO) 薄膜。Ga₂O₃ 和 TiO₂ 的生长速率分别为 0.037 nm/cycle 和 0.08 nm/cycle, TGO 薄膜厚度低于理论计算值。X 射线光电子能谱仪测试结果表明膜中 Ti 浓度随 Ga₂O₃/TiO₂ 循环比减少而增加, O 1s、Ga 2p 和 Ti 2p 的峰位置向较低的结合能移动,这是因为 Ti 原子取代了 Ga 原子的某些位点引起了结合能降低,表明 Ti 元素成功掺杂到 Ga₂O₃ 薄膜中。TiO₂ 和 Ga₂O₃ 的芯能级光谱分析表明薄膜中存有 Ti⁴⁺ 和 Ga³⁺ 离子。TGO 薄膜的 O 1s 芯能级光谱中 Ga-O 键随着 Ti-O 键含量增加而下降,表明 TGO 薄膜中形成 Ga₂O₃-TiO₂ 复合材料。掠入射 X 射线衍射图中没有出现衍射峰,表明沉积的 Ga₂O₃ 和 TGO 薄膜为非晶态。原子力显微镜观察到薄膜表面平整光滑,均方根粗糙度为 0.377 nm,这得益于原子层沉积逐层生长的优势。TGO 薄膜在可见光区表现出较高的透明度,对紫外光强烈吸收。随着 Ti 掺杂浓度的增加, TGO 薄膜的折射率由于化学变化从 1.75 增加到 1.99,紫外光区消光系数增大引起透过率减小,吸收边缘出现了红移,光学带隙从 4.9 eV 减小到 4.3 eV。分光光度法和 X 射线光电子能谱法测定薄膜光学带隙所得的结果一致。

关键词:氧化镓薄膜; Ti 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜; 热原子层沉积; 折射率; 光学带隙

中图分类号: O484.1; O472+.3

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20235206.0631002

0 引言

氧化镓(Ga₂O₃)是一种宽带隙(4.8 eV)半导体氧化物,具有高透明度,化学和热稳定性好等优点^[1]。因此, Ga₂O₃ 薄膜在金属氧化物场效应晶体管^[2]、光电探测器^[1]、功率二极管^[3]、发光二极管^[4]、高温气体传感器^[5]、核辐射探测^[6]和光催化剂^[7]等领域有广泛的应用。目前,氧化镓薄膜的制备方法有脉冲激光沉积法、分子束外延、磁控溅射、金属有机化学气相沉积和原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)等^[8]。ALD 利用迭代、自饱和前驱体曝光,以一层一层的方式沉积薄膜,实现精确的厚度控制,在大范围内的厚度和成分高度均匀,具有出色的台阶覆盖率^[9]。这些优势为 ALD 制备各种高质量薄膜提供了保障。ALD 过程使用分子物种(包括水、氧、臭氧和氨)或等离子态的物种作为氧化或还原反应物。前者需要热能才能进行反应通常被称为热原子层沉积(Thermal Atomic Layer Deposition, TALD),后者被称为等离子体增强原子层沉积(Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition, PEALD)^[10]。

Ga₂O₃ 薄膜的禁带宽度较大对导电性不利,因而限制了 Ga₂O₃ 薄膜在光电器件中的应用。通过元素掺杂可以改变 Ga₂O₃ 的光学和电学性能。YANG X Y 等利用密度泛函理论的第一性原理研究了 Nb 掺杂对

基金项目:国家自然科学基金国家重大科研仪器研制项目(No. 52127817),中国科学院重大科研仪器设备研制项目(No. ZDKYYQ20220007),中国科学院重点部署项目(No. ZDRW-XH-2021-6),中国科学院科研仪器设备研制项目,陕西省“两链”融合重点专项(No. 2021LLRH-03)

第一作者:李存钰, licunyu@opt.ac.cn

通讯作者:赵卫, weiz@opt.ac.cn

收稿日期:2023-02-17; **录用日期:**2023-03-27

<http://www.photon.ac.cn>

Ga₂O₃的电子结构和光电特性的影响,结果表明随着Nb掺杂浓度的逐渐增加,带隙逐渐变窄,空穴和电子的分离加快,载流子寿命延长,导电性提高,吸收强度增加,检测深紫外的能力增强^[11]。YUAN K等通过TALD制造的Nd掺杂Ga₂O₃纳米叠层金属氧化物半导体发光器件获得了近红外电致发光,在1 067 nm处的主发射呈现约1%的外量子效率和10.5 mW/cm²的光功率密度,表现出良好的稳定性^[12]。TAO J等在200 °C低温下采用Ga₂O₃的PEALD和ZnO的TALD相结合的方法制备了Zn掺杂Ga₂O₃薄膜,结果表明薄膜的密度和电阻率的降低,透射率和带隙增强^[13]。CHU S Y等利用PEALD制备了Mg掺杂的Ga₂O₃薄膜,研究发现薄膜光学带隙增加,基于薄膜的紫外光电探测器的截止波长从250 nm蓝移到220 nm,检测率提高^[14]。SHEN Y等采用PEALD将Sn掺杂到Ga₂O₃薄膜中,结果表明薄膜具有较高的透明度,随着Sn元素的增加,击穿电场减小,带隙降低^[15]。HARMANCIU等报道了一种基于Ti掺杂Ga₂O₃/Si p-n异质结的日盲紫外光电探测器,具有0.382 A/W的高响应率和73 ms的快速上升时间,优于未掺杂的Ga₂O₃/Si异质结^[16]。LIU W M等使用PEALD制备Ti掺杂Ga₂O₃(TGO)薄膜,结果表明随着Ti浓度的增加,吸收边缘红移,薄膜的带隙向更长的波长移动,实现了展宽的深紫外光电响应^[17]。这些金属元素改善了Ga₂O₃的光学和电学性能从而提高了器件性能。

然而,PEALD在120 °C制备TGO薄膜时,需要三甲基镓、氧气等离子体、四异丙醇钛和H₂O四种前驱体,使用H₂O作为氧化剂在沉积温度低于150 °C时,水蒸气暴露后需要很长的吹扫时间并且会带来羟基(-OH)杂质。而O₃比H₂O具有更强的氧化性和更高的挥发性且不会引入杂质。为了避免使用H₂O作为前驱体所产生的问题,本文以三甲基镓(trimethylgallium, TMG)、四(二甲氨基)钛(tetrakis-dimethyl-amido titanium, TDMAT)和O₃作为前驱体,采用TALD制备Ti掺杂Ga₂O₃薄膜,研究不同Ti掺杂浓度对薄膜的组成成分和光学性能的影响。

1 样品的制备

使用ALD设备在p型Si(100)晶片和石英上沉积Ga₂O₃、TGO和TiO₂薄膜。在超声器中依次用丙酮、乙醇和去离子水清洗硅片和石英,以确保去除表面的颗粒和有机残留物,用N₂吹干后放到反应腔室中。采用TALD技术,以TMG为Ga前驱体,O₃为氧化剂制备了Ga₂O₃薄膜,以TDMAT和O₃为反应物生长了TiO₂薄膜,用TMG、TDMAT和O₃作为前驱体制备TGO薄膜。设定薄膜的沉积反应温度为250 °C。实验中采用高纯度的N₂作为载气和净化气体,以除去多余的未反应前体分子和表面反应副产物。O₃由臭氧发生器产生。通过设计Ga₂O₃/TiO₂循环比来调节Ti掺杂Ga₂O₃浓度。循环过程如表1,一个超循环的Ti掺杂Ga₂O₃薄膜沉积由n次Ga₂O₃循环后进行1次TiO₂循环。

表1 反应过程中的参数和薄膜厚度
Table 1 The parameters during the reaction process and the thickness of films

Sample	Number of Ga ₂ O ₃	Number of TiO ₂	Thickness/nm	Mean square error
Ga ₂ O ₃	420	0	15.65	3.88
Ga ₂ O ₃ :TiO ₂ =9:1	378	42	13.63	1.51
Ga ₂ O ₃ :TiO ₂ =6:1	360	60	14.20	1.34
Ga ₂ O ₃ :TiO ₂ =3:1	315	105	14.74	1.43
TiO ₂	0	200	16.00	4.75

采用Keysight 5500原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)对薄膜的表面形貌进行表征。采用HORIBA UVISEL Plus型椭偏光谱仪(Spectroscopic Ellipsometry, SE)在200~800 nm波长范围内,以70°入射角测量薄膜的厚度和光学常数。用D8 ADVANCE型掠入射X射线衍射(Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD)在10°~90°范围内进行物相分析,仪器配备Cu K α 辐射源($\lambda=0.154$ nm),电压和电流分别为40 kV和40 mA。采用配备Al K α X射线源(1 486.68 eV) ESCALAB Xi+型X射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)测定薄膜化学价态和组成,光谱中所有的结合能都以284.8 eV处的C 1s的峰值位置进行校准。用JASCO V-570型的紫外可见(Ultraviolet-visible, UV-vis)分光光度计在200~800 nm范围内测量薄膜的透射率。

2 结果分析与讨论

2.1 薄膜化学态分析

为了研究 TGO 薄膜的化学价态和组成,用 XPS 测定了沉积在 Si 衬底上 Ga_2O_3 、 TiO_2 和 TGO 薄膜。从图 1(a) 测量光谱中看到 Ga_2O_3 和 TGO 薄膜中有 Ga 3s、Ga 3p、Ga 3d、Ga 2p_{1/2} 和 Ga 2p_{3/2} 镓峰,以及 O 1s 峰与镓(Ga LMM)和氧(O KLL)的俄歇峰。 TiO_2 和 TGO 薄膜的光谱中观察到 Ti 2p 和 O 1s 峰。光谱中出现了 C 元素信号峰,可能来源于样品表面吸附的碳化合物。这些结果表明所制备的薄膜纯度很高。随着 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 循环比降低,Ti 2p 峰增强而 Ga 2p 峰减弱。说明薄膜中 Ga 浓度随着 Ti 浓度增加而减少。分别对不同循环比的 Ti 2p、Ga 2p 和 O 1s 峰进行高分辨率扫描。从图 1(b)、(c) 和 (d) 可以看出,Ti 含量的增加导致 O 1s、Ga 2p 和 Ti 2p 的峰位置向较低的结合能移动,但是 Ga 2p 和 Ti 2p 峰位置移动较小。这归因于 Ti 原子取代了 Ga 原子的某些位点,导致了 O 1s、Ga 2p 和 Ti 2p 的结合能降低,而 Ga 2p_{3/2} 和 Ga 2p_{1/2} 之间的能量差随着 Ti 浓度的增加保持在 26.9 eV 左右不变。综合以上分析,表明 TALD 技术使得 Ti 元素成功掺杂到 Ga_2O_3 薄膜中。

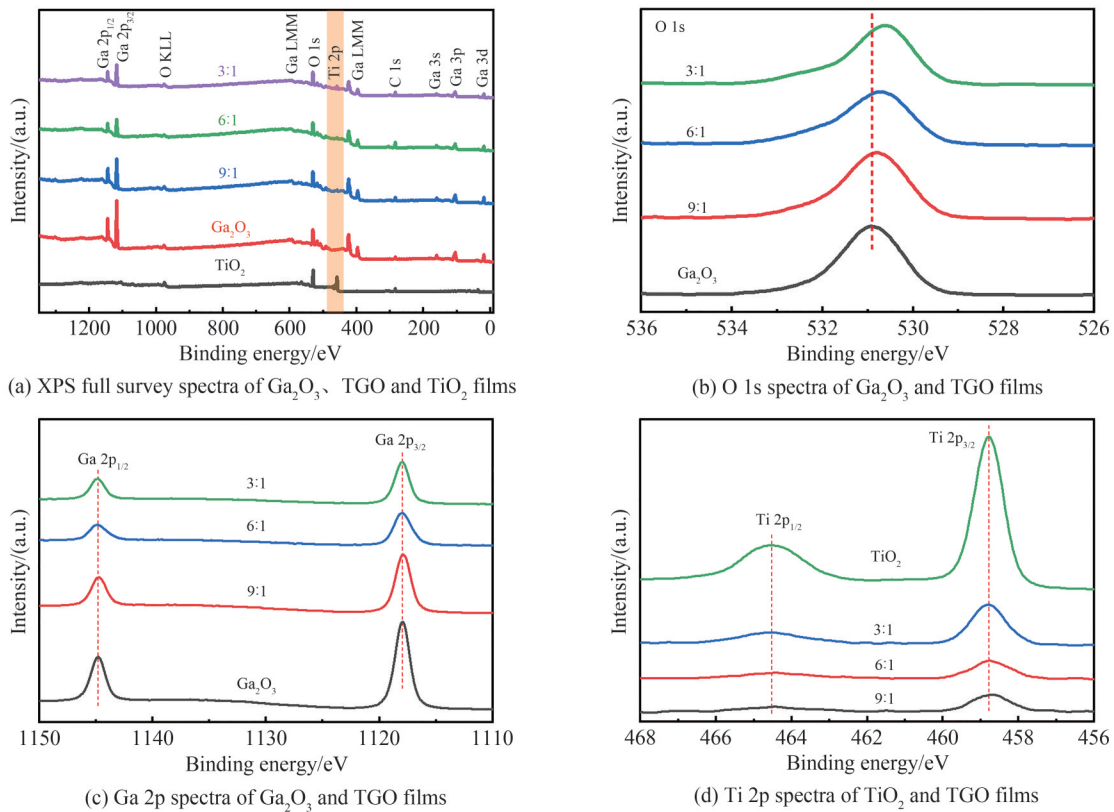


图 1 Ga_2O_3 、 TiO_2 和 TGO 薄膜的 XPS 光谱
Fig.1 XPS spectra of Ga_2O_3 , TiO_2 and TGO films

如图 2(a), TiO_2 的 O 1s 芯能级光谱被拟合出了两个峰。以 530.0 eV 为中心的峰对应的晶格氧表示的是 TiO_2 , 而位于 532.1 eV 的能量峰值归于非晶格氧 O_N , 这是由表面 -OH 等氧缺陷引起的。如图 3(b) 所示的 Ti 2p 芯能级光谱, 其结合能为 464.5 eV 和 458.8 eV, 分别对应 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 峰, 两个峰之间的能量差为 5.7 eV。这表明 Ti^{4+} 离子存在于 TiO_2 薄膜中。

Ga_2O_3 的 Ga 3d 芯能级光谱如图 3(a), 去卷积拟合出了三个峰, 19.9 eV 和 18.6 eV 处的两个峰分别对应 Ga^{3+} (化学计量 Ga_2O_3) 和 Ga^+ 两种氧化态, Ga^+ 对应的是薄膜中的低氧化态。此外, 位于 22.8 eV 处结合能与 O 2s 峰有关。如图 3(b) 所示的 Ga 2p 芯能级光谱, 在 1117.9 eV 和 1144.8 eV 处的结合能分别对应 Ga 2p_{3/2} 和 Ga 2p_{1/2} 峰, 两个峰值之间的能量差为 26.9 eV。而金属 Ga 中的 Ga 2p_{3/2} 和 Ga 2p_{1/2} 峰结合能分别为 1117.0 eV 和 1144.0 eV^[18], 与纯金属 Ga 相比, 测定值有 0.8 eV 的正位移。这表明薄膜中的 Ga 形成了化合物, 以 Ga-O

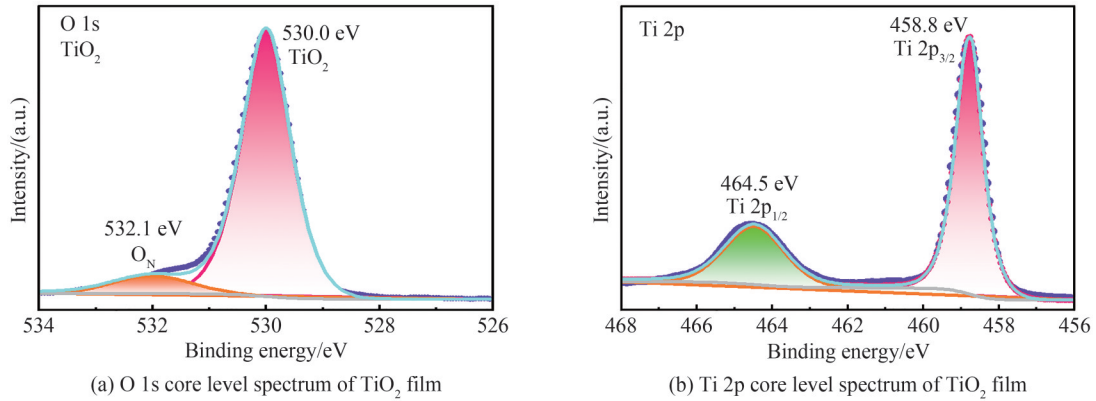


图2 TiO₂薄膜的XPS芯能级光谱
Fig.2 XPS core level spectra of TiO₂ film

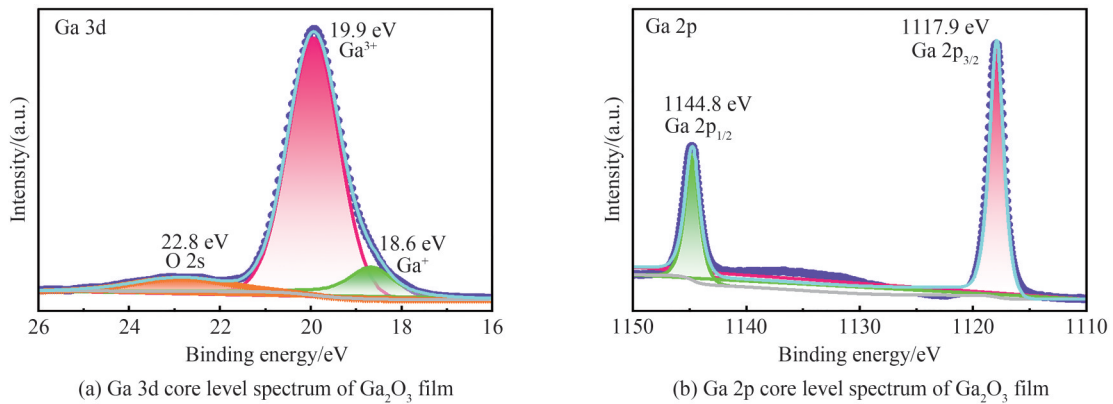
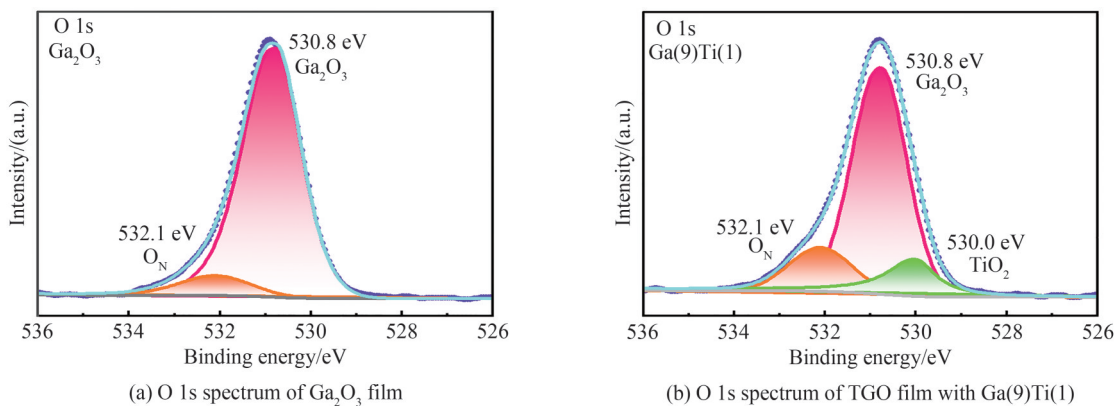


图3 Ga₂O₃薄膜的XPS芯能级光谱
Fig.3 XPS core level spectra of Ga₂O₃ film

键存在。化学键结合能的变化主要是由于组成原子周围的电子云的重新分布。当金属与氧相互作用时,由于价电子从金属Ga原子转移到O原子,导致Ga³⁺阳离子和O²⁻阴离子内壳层的电子结构发生了一些变化,电子密度重新分布,Ga₂O₃中Ga金属芯能级的结合能位置相对于纯金属Ga中的结合能位置有正向移动^[19]。

为了研究Ti掺杂浓度对Ga₂O₃化学价态和组成的影响,对O1s XPS峰进行了去卷积。如图4,在Ga₂O₃薄膜中观察到两个不同的次峰,位于530.8 eV附近的结合能对应的是Ga-O键,在532.1 eV处的结合能表示非晶格氧O_N,是由表面-OH等氧缺陷导致的。对于Ti掺杂的Ga₂O₃薄膜,530.0 eV处的峰对应Ti-O键。随着Ga₂O₃/TiO₂循环比的降低,Ga₂O₃薄膜中Ti含量增加,与Ti-O相关的峰强度增加,从17.1%增加到了28.2%。同时,Ga-O键的比例有所下降,从68.0%下降到了54.2%。Ti⁴⁺在八面体和四面体配位中的香农离子半径(0.060 5 nm,0.042 nm)与Ga³⁺(0.062 nm,0.047 nm)密切匹配^[18],Ti原子占据了Ga₂O₃化合物中的



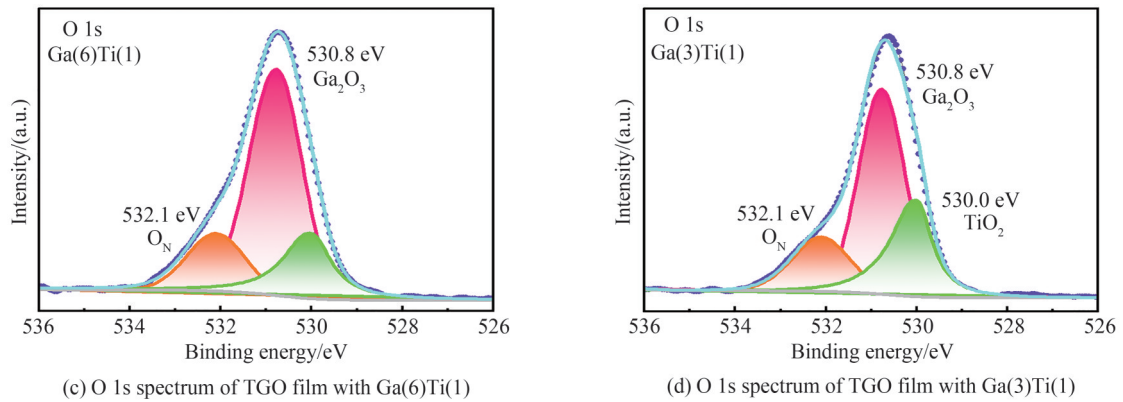


图4 Ga₂O₃和TGO薄膜的O 1s芯能级光谱
Fig.4 O 1s core level spectra of Ga₂O₃ and TGO films

一些Ga位点,或者Ti与氧反应在膜中形成TiO₂。这些结果表明TGO薄膜中形成了Ga₂O₃-TiO₂复合材料,并且可以通过Ti掺杂来调整Ga₂O₃薄膜的化学计量。

2.2 物相和形貌分析

采用GIXRD表征了沉积在Si衬底上的Ga₂O₃和TGO薄膜,从图5中没有观察到可分辨的峰,表明沉积的薄膜是非晶的。原因是低温沉积Ga₂O₃薄膜是无定形的,结晶温度和实验温度相差较大,即相变过程的过冷度较高,温度较低使得原子扩散能力较小,Ga和O原子无法获得足够多的能量迁移到合适的位置,从而形成非晶态Ga₂O₃结构。图6显示了AFM观察到的TGO薄膜的表面形貌,均方根粗糙度为0.377 nm,说明薄膜的表面平整光滑。这得益于原子层沉积的逐层生长,原子级厚度控制的优势。

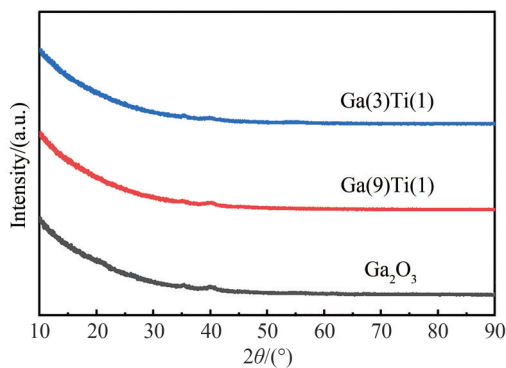


图5 Ga₂O₃和TGO薄膜的GIXRD图谱
Fig.5 GIXRD spectra of Ga₂O₃ and TGO films

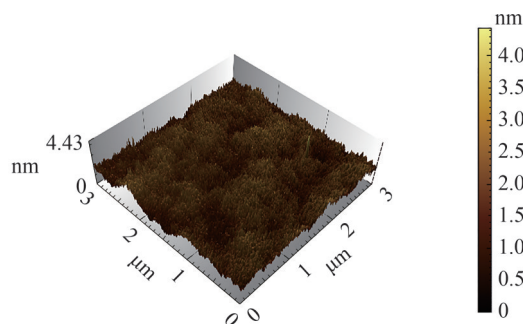


图6 Ga(3)Ti(1)的TGO薄膜AFM形貌
Fig.6 AFM morphology of TGO film with Ga(3)Ti(1)

2.3 光学性能分析

SE测量了薄膜的参数Ψ(方位角)和Δ(相变)的光谱依赖关系,采用Tauc-Lorentz模型进行拟合,提取

了薄膜的厚度和光学常数,即折射率(n)和消光系数(k)。如表1所示,实验拟合的均方误差很小,表明拟合效果好,可靠性高。420次循环的 Ga_2O_3 薄膜和200次循环的 TiO_2 薄膜的厚度分别为15.65 nm和16.00 nm,生长速率分别为0.037 nm/cycle和0.08 nm/cycle。TGO膜的厚度随 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的循环比的变化基本相近,比理论计算的厚度要小。这是由于在 TiO_2 生长后,表面反应位点密度降低,导致 Ga_2O_3 成核延迟生长^[20]。如图7(a)所示的TGO薄膜折射率,对于所有薄膜在200~800 nm范围内,折射率先随着波长增加,在达到最大值后降低。在632.8 nm处获得的 Ga_2O_3 薄膜折射率值是1.75,小于氧化镓的体折射率值(~ 1.93)^[21]。这是因为薄膜是非晶态的,可以从GIXRD中得到证实。 $\text{Ga}(9)\text{Ti}(1)$ 、 $\text{Ga}(6)\text{Ti}(1)$ 、 $\text{Ga}(3)\text{Ti}(1)$ 的TGO薄膜 n 值分别为1.77、1.85和1.99,随着 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的循环比减小而逐渐增加。TGO薄膜中 n 值的增加是由化学变化引起的。测得的 TiO_2 的折射率是2.28,高于 Ga_2O_3 薄膜折射率。折射率随Ti掺杂浓度的增加而增加,原因是TGO薄膜中的 TiO_2 促进了折射率增加。这也证明了TGO薄膜中 Ga_2O_3 - TiO_2 复合膜的形成。因此,折射率可以通过Ti掺杂浓度来调节。图7(b)显示了TGO薄膜的消光系数。所有薄膜的 k 值在可见光范围内接近于零,这是由于薄膜对可见光吸收不敏感,光学损失非常低。这一特性可应用于透明半导体氧化物(Transparent Semiconductor Oxides, TSO)领域。而在光子能量趋向紫外区域时, k 值急剧增加,表明入射光子的能量大于电子跃迁所需的能量,引起电子跨带隙的强吸收,这是由价带最大值(Valence Band Maximum, VBM)中的O 2p态和导带最小值(Conduction Band Minimum, CBM)中的Ga 4s态的电子跃迁导致的。所有TGO薄膜的光学常数都表现出与Ti含量相关的一致趋势。

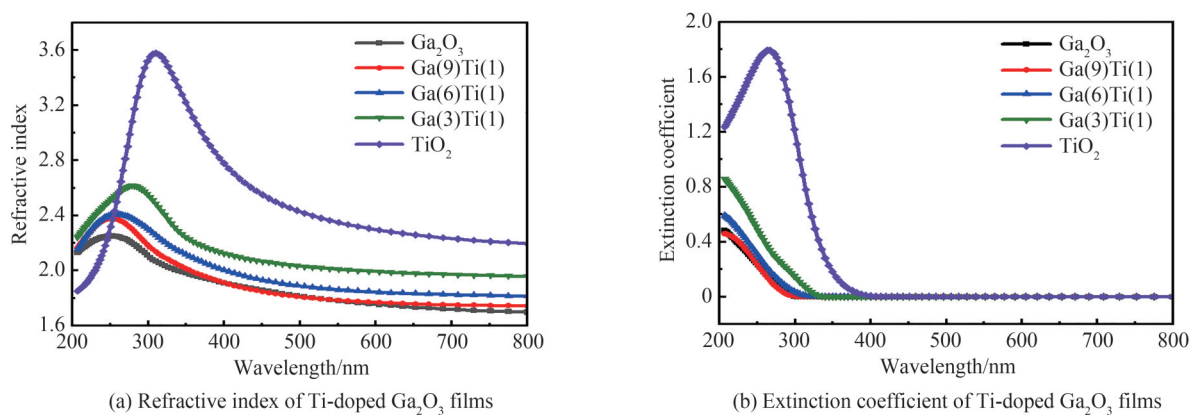


图7 沉积在硅上的Ti掺杂 Ga_2O_3 薄膜的折射率和消光系数

Fig.7 Refractive index and extinction coefficient of Ti-doped Ga_2O_3 films deposited on silicon

为了评估薄膜的透明度并确定其光学带隙,采用UV-vis分光光度计在200~800 nm范围内测定了透射率。图8显示了沉积在石英上 TiO_2 、 Ga_2O_3 和TGO薄膜的光学透射率。观察到在可见光(380~800 nm)范围内,所有TGO薄膜都表现出较高的透明度,而在紫外光谱区(200~380 nm)出现较强的深紫外吸收能力,表

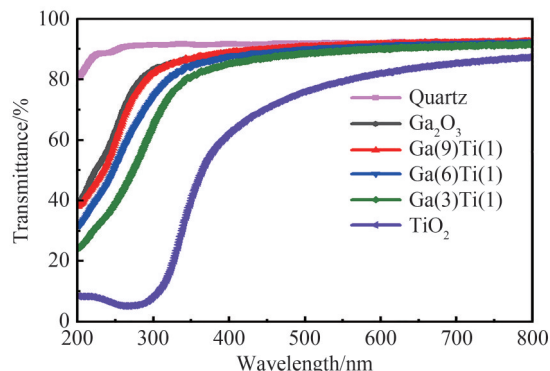


图8 石英衬底上沉积的 Ga_2O_3 、 TiO_2 和TGO薄膜的光学透射率

Fig.8 Optical transmittance of Ga_2O_3 , TiO_2 and TGO thin films deposited on quartz

明该材料可应用于日盲紫外探测领域。随着Ti浓度的升高,消光系数增大,紫外区TGO薄膜的透过率减小,吸收边缘出现了红移的趋势。这主要是由薄膜的带隙变化引起的。

带隙能量(E_g)可以直接影响材料的电子能带结构和器件的性能,是表征半导体材料的重要参数。从吸收系数和光子能量的函数变化可以得到TGO薄膜的 E_g ,所有沉积薄膜的 E_g 由Tauc关系来计算^[22]

$$(\alpha h\nu)^n = C(h\nu - E_g) \quad (1)$$

$$\alpha = -\ln(T)/t \quad (2)$$

式中, h 为普朗克常数, ν 为入射光子的频率, α 为吸收系数, C 是与材料相关的常数, t 为薄膜的厚度, T 为薄膜的透过率。 Ga_2O_3 是直接带隙半导体 $n=2$, TiO_2 是间接带隙半导体 $n=1/2$ 。由于Ti是掺杂剂,主体是 Ga_2O_3 ,TGO薄膜显示了以 Ga_2O_3 为主的吸收边,因此 n 也等于2。不同掺杂浓度的TGO薄膜Tauc关系如图9,将该图的线性部分外推到 $\alpha h\nu=0$ 轴上得到 E_g 。在石英上沉积的 Ga_2O_3 和 TiO_2 薄膜带隙值分别为4.9 eV和3.0 eV。TGO薄膜中带隙变化与Ti含量相关,随着Ti在TGO薄膜中的加入,带隙不断降低。当 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 循环比为3时, E_g 显著降低至4.3 eV,带隙红移为 $\Delta E_g=0.6$ eV。这是因为在本征 Ga_2O_3 中,O 2p轨道对价带有贡献,而导带是由Ga 4s主导,掺入了Ti离子后, Ga_2O_3 化合物受到了Ti d轨道的杂化和贡献,引起价带离域电子(O s和p轨道)和导带定域电子之间的sp-d交换相互作用,导致了价带和导带的正负校正,从而使带隙间距变窄。TGO薄膜带隙减小将使光电子器件的敏感区域扩展到更长的波长。

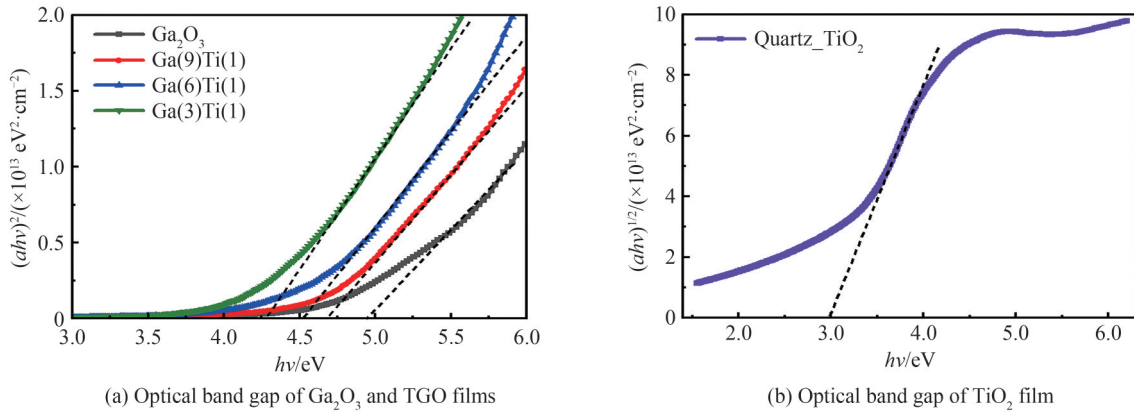
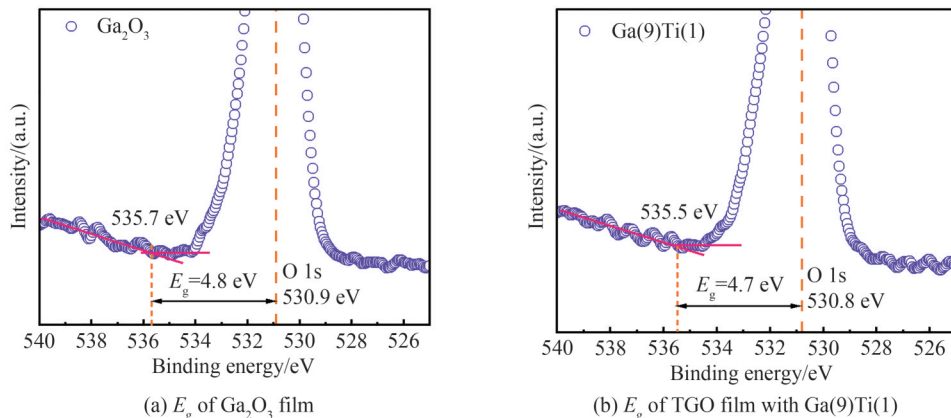


图9 Ga_2O_3 、TGO和 TiO_2 薄膜的光学带隙
Fig.9 Optical band gap of Ga_2O_3 , TGO and TiO_2 films

XPS芯能级能量损失光谱常用于获得薄膜的带隙,带隙能量等于芯能级峰值能量与非弹性损失开始之间的差值^[23]。在非弹性损失开始的近似位置附近对测量的损失光谱曲线进行线性拟合,得到光学带隙 E_g 。图10显示了用XPS的O 1s芯能级光谱测定薄膜的 E_g ,得到 Ga_2O_3 薄膜的 $E_g=4.8$ eV,与分光光度法(Spectrophotometric, SP)的结果一致。图11为SP和XPS法测定 Ga_2O_3 和TGO薄膜的带隙比较。两种方法得到的带隙相差很小,都有随着Ti成分的增加而减少的变化趋势。



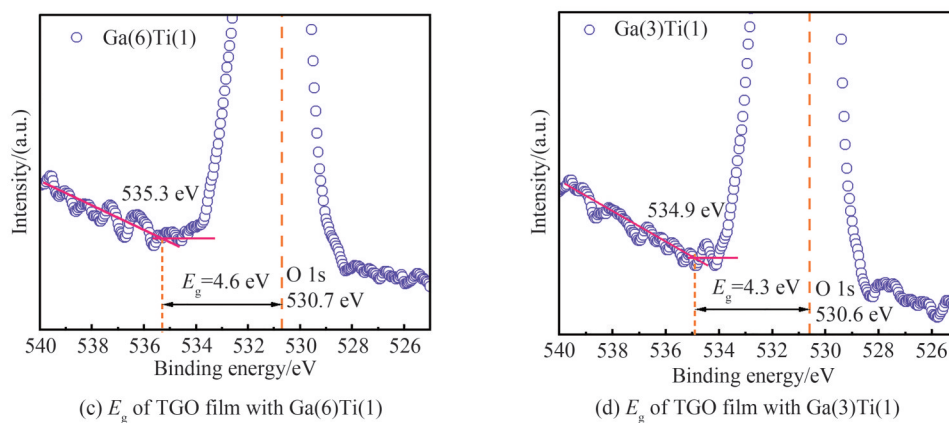


图10 Ga_2O_3 和TGO薄膜的O 1s峰和 E_g
Fig.10 The O 1s peak and E_g for Ga_2O_3 and TGO films

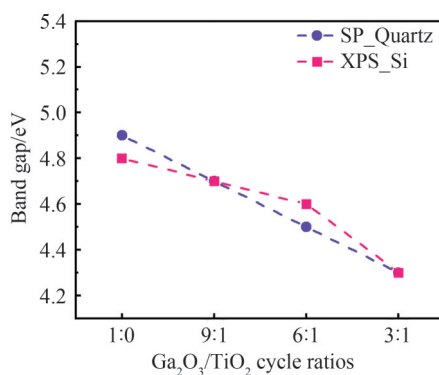


图11 SP和XPS法分析 Ga_2O_3 和TGO薄膜带隙的比较
Fig.11 Comparison of the band gap of Ga_2O_3 and TGO films by SP and XPS methods

3 结论

本文采用TALD法制备了 TiO_2 、 Ga_2O_3 和TGO薄膜,TGO薄膜由不同循环(9,6和3)的 Ga_2O_3 和1个循环的 TiO_2 构成夹层结构。 Ga_2O_3 和 TiO_2 的生长速率分别为0.037 nm/cycle和0.08 nm/cycle,TGO薄膜的厚度小于理论计算值。XPS测试结果表明膜中Ti浓度随 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 循环比减少而增加,O 1s、Ga 2p和Ti 2p的结合能向低处移动,表明Ti元素成功掺杂到 Ga_2O_3 薄膜中。 TiO_2 和 Ga_2O_3 的芯能级光谱分析表明薄膜中存在 Ti^{4+} 和 Ga^{3+} 离子。TGO薄膜的O 1s芯能级光谱中Ga-O键随着Ti-O键含量增加而下降,这些结果表明TGO薄膜中形成 Ga_2O_3 - TiO_2 复合材料。沉积的 Ga_2O_3 和TGO薄膜是非晶态的,表面平整光滑,粗糙度小。TGO薄膜中随着Ti掺杂量的增加,折射率逐渐增加,所有膜在可见光范围透明度高,对紫外光吸收增强,出现明显的红移吸收边缘,带隙减小。SP和XPS法测定的带隙结果一致。综合分析表明Ti掺杂对 Ga_2O_3 的光学性能产生显著影响。该研究可为Ti掺杂 Ga_2O_3 薄膜未来在光电子领域的应用提供指导。

参考文献

- [1] YANG Y, LIU W, HUANG T, et al. Low deposition temperature amorphous ALD- Ga_2O_3 thin films and decoration with MoS_2 multilayers toward flexible solar-blind photodetectors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(35): 41802-41809.
- [2] LIU A C, HSIEH C H, LANGPOKLAKPAM C, et al. State-of-the-art β - Ga_2O_3 field-effect transistors for power electronics[J]. ACS Omega, 2022, 7(41): 36070-36091.
- [3] ZHANG J, DONG P, DANG K, et al. Ultra-wide bandgap semiconductor Ga_2O_3 power diodes [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 3900.
- [4] CHEN Z, SAITO K, TANAKA T, et al. Near-infrared light-emitting diodes based on Tm-doped Ga_2O_3 [J]. Journal of Luminescence, 2022, 245: 118773.
- [5] AFZAL A. β - Ga_2O_3 nanowires and thin films for metal oxide semiconductor gas sensors: Sensing mechanisms and

- performance enhancement strategies[J]. *Journal of Materiomics*, 2019, 5(4): 542-557.
- [6] LI Z, CHEN J, TANG H, et al. Band gap engineering in β -Ga₂O₃ for a high-performance X-ray detector[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, 3(10): 4630-4639.
- [7] OSHIMA T, KAMINAGA K, MASHIKO H, et al. β -Ga₂O₃ single crystal as a photoelectrode for water splitting[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2013, 52(11R): 111102.
- [8] TAK B R, KUMAR S, KAPOOR A K, et al. Recent advances in the growth of gallium oxide thin films employing various growth techniques—a review[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, 54(45): 453002.
- [9] COMSTOCK D J, ELAM J W. Atomic layer deposition of Ga₂O₃ films using trimethylgallium and ozone[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(21): 4011-4018.
- [10] BORUJENY E R, SENDETSKYI O, FLEISCHAUER M D, et al. Low Thermal budget heteroepitaxial gallium oxide thin films enabled by atomic layer deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(39): 44225-44237.
- [11] YANG X Y, WEN S M, CHEN D D, et al. First-principles study of the influence of Nb doping on the electronic structure and optoelectronic properties of β -Ga₂O₃ [J]. *Physics Letters A*, 2022, 433: 128025.
- [12] YUAN K, YU Z, YANG L, et al. Near-infrared electroluminescence based on Nd-doped Ga₂O₃ nanolaminates fabricated by atomic layer deposition for optoelectronic applications[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(12): 17949-17955.
- [13] TAO J, LU H L, GU Y, et al. Investigation of growth characteristics, compositions, and properties of atomic layer deposited amorphous Zn-doped Ga₂O₃ films[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476: 733-740.
- [14] CHU S Y, YE H T, LEE C T, et al. Mg-doped beta-Ga₂O₃ films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition system for metal-semiconductor-metal ultraviolet C photodetectors [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 142: 106471.
- [15] SHEN Y, MA H P, GU L, et al. Atomic-level Sn doping effect in Ga₂O₃ films using plasma-enhanced atomic layer deposition[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(23): 4256.
- [16] HARMANCI U, GULLUOGLU M T, ASLAN F, et al. Solar-blind ultraviolet photodetector based on Ti-doped Ga₂O₃/Si p-n heterojunction[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(25): 20223-20228.
- [17] LIU W M, ZHU X D, HE J B, et al. Atomic-layer-Ti-doped Ga₂O₃ thin films with tunable optical properties and wide ultraviolet optoelectronic responses[J]. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2021, 15(11): 2100411.
- [18] BANDI M, ZADE V, ROY S, et al. Effect of titanium induced chemical inhomogeneity on crystal structure, electronic structure, and optical properties of wide band gap Ga₂O₃[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(3): 1422-1433.
- [19] ATUCHIN V V, KALINKIN A V, KOCHUBEY V A, et al. Spectroscopic ellipsometry and x-ray photoelectron spectroscopy of La₂O₃ thin films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2011, 29(2): 021004.
- [20] MACKUS A J M, SCHNEIDER J R, MACISAAC C, et al. Synthesis of doped, ternary, and quaternary materials by atomic layer deposition: a review[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(4): 1142-1183.
- [21] O'DONOGHUE R, RECHMANN J, AGHAEI M, et al. Low temperature growth of gallium oxide thin films *via* plasma enhanced atomic layer deposition[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(47): 16551-16561.
- [22] MANDAL P, ROY S, SINGH U P. Investigation on the optical and electrical performance of aluminium doped gallium oxide thin films[J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2022, 54(8): 476.
- [23] ZHANG F, SAITO K, TANAKA T, et al. Wide bandgap engineering of (AlGa)₂O₃ films[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(16): 162107.

Optical Properties of Titanium-doped Gallium Oxide Thin Films by Thermal Atomic Layer Deposition

LI Cunyu^{1,2}, ZHU Xiangping^{1,2}, ZHAO Wei^{1,2}, LI Jichao^{1,2}, HU Jingpeng³

(1 State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

(2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(3 Xi'an Zhongke Atomic Precision Manufacturing Technology Co., Ltd., Xi'an 710110, China)

Abstract: Gallium oxide (Ga₂O₃) is a wide bandgap (4.8 eV) semiconductor oxide with the advantages of high transparency and excellent chemical and thermal stability. Therefore, Ga₂O₃ thin film has a wide range of applications in metal oxide field effect transistors, photodetectors and so on. However, the large

bandgap of Ga_2O_3 is unfavorable to the conductivity, which limits the application of Ga_2O_3 film in optoelectronic devices. The optical and electrical properties of Ga_2O_3 can be significantly improved by elemental doping, thereby enhancing device performance. The lattice deformation of Ti-doped Ga_2O_3 (TGO) is small due to the close matching of the Shannon ion radii (0.060 5 nm, 0.042 nm) of Ti^{4+} in octahedral and tetrahedral coordination with Ga^{3+} (0.062 nm, 0.047 nm). The reported plasma-enhanced atomic layer deposition at 120 °C for the preparation of TGO films requires four precursors: triethyl gallium, oxygen plasma, titanium tetrakisopropoxide (TTIP) and H_2O . Using H_2O as an oxidizer requires long purging times after water vapor exposure and brings in hydroxyl (-OH) impurities at deposition temperatures below 150 °C. Compared with H_2O , O_3 has stronger oxidability and higher volatility and does not introduce impurities. In order to avoid the problems caused by using H_2O as precursor. TiO_2 , Ga_2O_3 and TGO films are prepared by thermal atomic layer deposition using Trimethylgallium (TMG) and Tetrakis-dimethyl-amido Titanium (TDMAT) as precursor sources and O_3 as reaction gas at 250 °C. The Ti-doped Ga_2O_3 concentration is adjusted by designing the $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ cycle ratio. TGO thin films form sandwich structure through different cycles (9, 6 and 3) of Ga_2O_3 and 1 cycle of TiO_2 . The growth rates of Ga_2O_3 and TiO_2 measured by spectroscopic ellipsometry are 0.037 nm/cycle and 0.08 nm/cycle, respectively. The growth rate of TGO film is lower than the theoretical calculated value due to the delayed growth of Ga_2O_3 nucleation caused by the decrease of surface reactive site density after TiO_2 growth. The results of X-ray photoelectron spectroscopy show that the concentration of Ti in the film increases with the decrease of $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ cycle ratio, the binding energy of O 1s, Ga 2p and Ti 2p shifts to the lower, which is attributed to the replacement of some sites of Ga by Ti atoms, indicating that Ti elements are successfully doped into Ga_2O_3 films. The core level spectra of TiO_2 and Ga_2O_3 show the presence of Ti^{4+} and Ga^{3+} ions in the films. In the O 1s core level spectra of TGO films, Ga-O bonding decreases with increasing Ti-O bonding content, indicating the formation of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composites in the TGO films. The absence of diffraction peaks in the grazing incidence X-ray diffraction spectra indicates that the deposited Ga_2O_3 and TGO films are amorphous. The surface root mean square roughness of 0.377 nm is observed by atomic force microscopy, indicating that the surface of the film is flat and smooth. This is attributed to the layer-by-layer growth of atomic layer deposition with the advantage of atomic-level thickness control. The TGO films exhibit high transparency in the visible region and strongly absorb ultraviolet light. With the increase of Ti doping concentration, the refractive index of TGO films increases from 1.75 to 1.99 due to chemical changes, the transmittance decreases due to the increase of extinction coefficient in the ultraviolet region, the absorption edge appears red-shifted and the optical bandgap decreases from 4.9 eV to 4.3 eV. The reduced band gap of TGO films can extend the sensitive region of optoelectronic devices to longer wavelengths. The optical band gap of thin films measured by spectrophotometric and X-ray photoelectron spectroscopy shows consistent results. The comprehensive analysis shows that Ti doping has a significant impact on the optical properties of Ga_2O_3 .

Key words: Gallium oxide thin film; Ti-doped Ga_2O_3 thin films; Thermal atomic layer deposition; Refractive index; Optical band gap

OCIS Codes: 310.1860; 310.6860; 160.4670; 160.6000

Foundation item: Major Scientific Research Instrument Development Project of National Natural Science Foundation of China (No. 52127817), Research and Development Project of Scientific Research Instruments and Equipment of Chinese Academy of Sciences (No. ZDKYYQ20220007), Key Deployment Projects of Chinese Academy of Sciences (No. ZDRW-XH-2021-6), The Scientific Instrument Developing Project of the Chinese Academy of Sciences, Key Special Projects of Shaanxi Province "Two Chains" Integration (No. 2021LLRH-03)