

文章编号: 0258-7025(2004)03-0332-05

脉冲激光双光束沉积掺 Mg 的 GaN 薄膜的研究

童杏林, 郑启光, 胡少六, 秦应雄, 于本海

(华中科技大学激光技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要 采用脉冲激光双光束沉积系统在 Si(111) 衬底上生长了掺 Mg 的 GaN 薄膜和未掺杂 GaN 薄膜。利用 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、室温范德堡霍尔测量及光致发光(PL)光谱对两类薄膜进行对比分析, 结果显示, 所生长的 GaN 薄膜均为六方纤锌矿晶体结构, 掺 Mg 可细化所生长的 GaN 薄膜晶粒。随着掺 Mg 量的增加, GaN 薄膜无需后处理即可由 n 型导电转化为 p 型导电, GaN 薄膜的光学性能随 p 型载流子浓度增大而提高; 然而掺 Mg 却导致 GaN 薄膜结晶质量下降, 掺镁量过大的 GaN 薄膜中 p 型载流子浓度反而减少, 光致发光中黄发射峰增强较大。研究表明通过优化脉冲激光双光束沉积参数无需任何后处理可直接获得高空穴载流子浓度的 p 型 GaN 薄膜。

关键词 薄膜物理学; GaN 薄膜; 双光束; 脉冲激光沉积; Mg 掺杂

中图分类号 O 484.1 文献标识码 A

Pulsed Laser Two-Beam Deposition of Mg-Doped GaN Thin Films

TONG Xing-Lin, ZHENG Qi-guang, HU Shao-liu, QIN Ying-xiong, YU Ben-hai

(The State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract The GaN thin films were grown on Si(111) substrate by Mg-doping simultaneously using a pulsed laser two-beam deposition system. The characteristics of an undoped GaN film and the Mg-doped GaN film were investigated by using X-ray diffraction, atomic force microscopy, room temperature Van der Pauw-Hall measurements and photoluminescence. It was found that the Mg-doped GaN films have the hexagonal wurtzite crystalline structures similar to the undoped GaN films. As increasing the doped Mg-doped dose, a decrease in the size of grains of the GaN films can be seen, and the GaN films become p -type conductivity. The optical property of Mg-doped GaN film can be improved with increasing p -type carrier concentration. But the p -type carrier concentration can be decreased and the crystalline quality of the GaN films can be degraded by the too high doping Mg dose. The intensity of the yellow band emission peaks become stronger with increasing the doping Mg dose. These results show that it is possible to obtain high p -type carrier concentration in GaN films using the optimal pulsed laser two-beam deposition parameters.

Key words thin films physics; GaN thin films; two-beam; pulsed laser deposition; Mg-doped

1 引言

GaN 是一种宽禁带的半导体材料, 它的室温禁带宽度为 3.39 eV, 可用于制造光发射器件及探测器件, 这些器件可适应大功率、高频、高温等恶劣工作

环境^[1]。制备 GaN 薄膜一般使用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)和氢化物气相外延(HVPE)。脉冲激光沉积(PLD)作为一种新的制膜方法也开始被用于生长 GaN 薄膜的研

收稿日期: 2002-11-19; 收到修改稿日期: 2002-12-30

作者简介: 童杏林(1964—), 男, 武汉市人, 华中科技大学激光技术国家重点实验室博士生, 主要从事新型光电子材料与器件及激光先进制造技术的研究。E-mail: tongxinglin@263.net

究^[2]。脉冲激光沉积属于非平衡成膜方法,采用该方法生长薄膜所要求的衬底温度低,避免了高温生长对衬底材料热损伤而降低器件的性能^[3,4]。

我们采用了直流放电辅助脉冲激光沉积技术生长 GaN 薄膜,并选用 n -(111)单晶硅片为衬底材料,由于直接在硅衬底上生长 GaN 具有较大的晶格失配(41.16%)和热膨胀系数失配(37%),在生长 GaN 薄膜之前,先生长一层 AlN 薄层作缓冲层,再在其上生长 GaN 薄膜,这样有利于提高薄膜晶体质量^[5]。GaN 作为一种半导体光电子材料掺杂对其晶体结构和光电性能影响很大,研究发现采用 MOCVD, HVPE 等方法生长的 GaN 薄膜晶体一般为 n 型导电,很难反型为 p 型导电,这些方法生长的 Mg 掺杂的 GaN 要经热处理或低能电子辐照才能获得 p 型导电。最近人们采用分子束外延技术无需后处理也成功获得 Mg 掺杂 p 型 GaN^[6]。脉冲激光双光束沉积技术已被尝试用于其他电子材料掺杂的研究^[7],本研究采用该技术生长了掺 Mg 的硅基 GaN 薄膜和未掺杂硅基 GaN 薄膜,并利用 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、霍尔测量、光致发光(PL)光谱等分析手段研究了掺镁对 GaN 薄膜的晶体结构特征及光电性能的影响。

2 实验过程

实验装置如图 1,光源采用波长为 248 nm 的 KrF 准分子激光,选择频率为 5 Hz,衬底-靶距均为 2~6 cm,可以旋转衬底获得均匀膜层。由于沉积所生长的 GaN 薄膜的质量主要与沉积气压、衬底温度和激光脉冲强度等沉积参数有关,得对有关沉积参数进行优化。沉积前先将真空室预抽到 10^{-6} Pa 的真空度,再向真空室中充入一定压强的高纯氮气(99.999%),并在直流放电电极上加上 750 V 的优化放电电压,放电的目的是产生大量的 N_2^+ , N_2^+ 带电粒子,容易和有极强化学活性的铝反应沉积出符合化学计量的 AlN 膜^[3],沉积 AlN 缓冲层时将一定脉冲强度的单束激光聚焦后入射到纯的金属 Al(99.999%)靶上,主要沉积参数为激光脉冲强度 220 mJ/pulse,衬底温度 700℃,沉积气压 5 Pa,沉积时间为 30 min。

生长掺 Mg 或不掺杂的 GaN 膜层时不需放电,再将沉积腔抽真空到 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ Pa 的真空度,优化后的 GaN 膜层生长的沉积温度也为 700℃。生长 Mg 掺杂 GaN 膜层时,用分光镜将从激光器中调

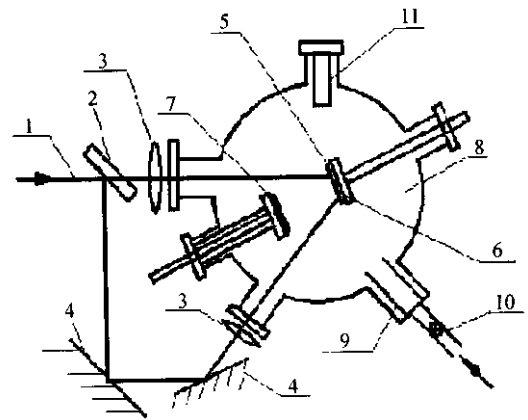


图 1 双光束脉冲激光沉积系统示意图

1:激光束;2:分光镜;3:透镜;4:全聚反光镜;5:GaN靶;6:Mg靶;7:衬底;8:真空室;9:放电电极;10:流量控制阀;11:高能电子衍射仪

Fig. 1 Schematic diagram of a two-beam pulsed laser deposition system

1: laser beam; 2: splitter; 3: lens; 4: holophoto; 5: GaN target; 6: Mg target; 7: substrate; 8: chamber; 9: discharge electrode; 10: flowcontrol; 11: RHEED system

整出来的激光束分为两束激光,两束光同时沉积 1 h。其中一束的脉冲强度保持为 220 mJ/pulse,沉积时聚焦在高纯 GaN 靶(99.999%)上;另一束激光的脉冲强度可调整为(a)30,(b)50,(c)70,(d)80和(e)0 mJ/pulse,聚焦在高纯 Mg 靶(99.999%)上。在此条件下制备了不同掺镁量和不掺杂的 GaN 薄膜试样。

对以上两类 GaN 薄膜试样用 X 射线衍射仪分析它们的晶体结构特征,用 SPA400 型原子力显微镜(AFM)对薄膜表面形貌进行分析。并通过 TYGER-TFA 型薄膜分析仪测量膜层的厚度,采用范德堡-霍尔测量技术,在常温下测试了薄膜的电学性能。利用 He-Cd 激光器 325 nm 线作为激发源,在 77 K 低温下测量了薄膜的光致发光光谱(PL 谱)。

3 结果与分析

3.1 薄膜的晶体结构特性

X 射线衍射分析表明,在衬底温度 700℃,激光脉冲强度 220 mJ/pulse 的优化沉积参数条件下,所沉积生长的未掺杂的 GaN 薄膜具有较好的晶体质量。图 2 分别给出了未掺杂和掺 Mg 的 GaN 薄膜的 X 射线衍射结果,未掺杂的 GaN 薄膜的 X 射线衍射谱(图 2 曲线 e)在 $2\theta = 32.4^\circ, 34.6^\circ, 36.9^\circ$ 和

57.8°出现了4个较强的衍射峰,分别对应于GaN(10 $\bar{1}$ 0), GaN(0002), GaN(10 $\bar{1}$ 1)和AlN(11 $\bar{2}$ 0)取向的衍射峰。可看出AlN缓冲层和GaN膜层都为六方纤锌矿结构,表明AlN缓冲层与GaN膜层晶格能较好地匹配。而GaN膜层为多晶结构,则主要与GaN多晶靶材及脉冲激光沉积速度较快有关。图2曲线a~c为掺不同Mg量的GaN薄膜的X射线衍射谱图,可看出掺镁的GaN薄膜与未掺镁的GaN薄膜晶体结构相似,都为六方纤锌矿多晶结构,很明显掺镁引起了GaN薄膜晶体结构的一定改变,主要表现在随着掺镁量的增加,GaN薄膜的晶体衍射峰变弱变宽。图2曲线d显示,当掺Mg过大时,GaN薄膜为晶体和非晶的混合物。掺镁引起GaN薄膜晶体结构的改变可解释为在掺镁原子的浓度较低时,镁原子以替代形式存在于晶体中,随着掺镁量的增大,过剩的镁原子以间隙形式存在于晶体中,当掺镁量过大时,引起GaN薄膜的晶格严重畸变,因此造成GaN薄膜结晶质量下降。

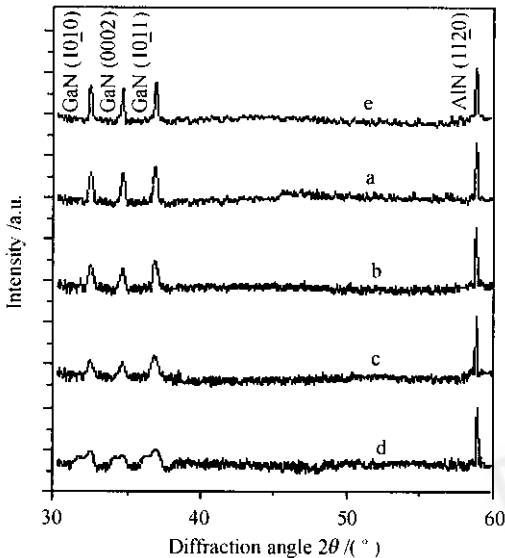


图2 未掺杂与掺镁的Ga_N薄膜的X射线衍射谱
曲线a~d: 掺杂时入射到Mg靶上的激光脉冲强度分别为30, 50, 70和80 mJ/pulse的Ga_N薄膜; 曲线e: 未掺杂的Ga_N薄膜

Fig. 2 XRD pattern of undoped Ga_N film and Mg-doped Ga_N films
curves a~d: Mg-doped Ga_N film depositing that the Mg target was ablated by the laser energy of 30, 50, 70 and 80 mJ/pulse, respectively; curve e: undoped Ga_N film

为了进一步研究掺镁对Ga_N薄膜晶体结构的影响,采用AFM对比分析未掺杂和掺Mg的Ga_N薄膜的表面形貌。图3(a)和(b)分别为未掺杂Ga_N薄膜和图2曲线d所对应的掺Mg的Ga_N薄膜的

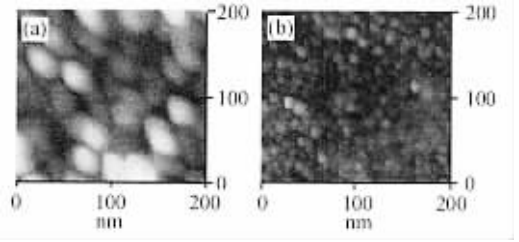


图3 未掺杂与掺镁的Ga_N薄膜AFM形貌

(a) 未掺杂的Ga_N膜层; (b) 掺杂时入射到Mg靶上的激光脉冲强度为30 mJ/脉冲的Ga_N膜层

Fig. 3 Atomic force microscopy morphology of undoped Ga_N film and Mg-doped Ga_N film
(a) undoped Ga_N film; (b) Mg-doped Ga_N film depositing that the Mg target was ablated by the laser energy of 30 mJ/pulse

AFM图,图中凸起的亮区属于Ga_N籽晶晶粒,它们的平均晶粒尺寸分别为21.5 nm, 6.2 nm。很明显与未掺杂样相比掺Mg后的薄膜中Ga_N晶粒细些,究其原因主要是因为掺入的镁粒子成为Ga_N晶粒形核的核心,从而细化了晶粒。

3.2 薄膜的电学性能

表1显示了上述两类Ga_N薄膜生长情况和电学性能,由于掺Mg的Ga_N膜层中镁量总体较小,因此,不同掺镁量的Ga_N薄膜的膜层厚度相差不大。发现未掺杂的Ga_N薄膜呈n型导电,其载流子浓度为 $1.26 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,载流子迁移率为 $158.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。杂质和缺陷是载流子形成的主要原因^[8],非有意掺杂生长的Ga_N薄膜中存在着一些缺陷,通常认为主要是氮空位起施主作用,电离时作为正电中心并产生导电电子,因而使其表现出n型半导体特性。从表1可看出,随着入射在镁靶上激光脉冲强度增大,掺入到Ga_N膜层中的镁量增大。掺镁量较低时,GaN膜层仍呈n型导电,当掺镁量增大到一定量时,不经任何后处理,GaN膜层转化为p型导电并且p型载流子浓度随掺镁量的增大而增大,但当掺镁量过大时,p型载流子浓度反而下降。上述现象可解释为,在脉冲激光沉积Ga_N薄膜中,氮空穴是主要缺陷,Mg的掺入可替代Ga_N中的Ga原子而形成受主,在低镁量时,由于浅施主的补偿作用不能形成p型的Ga_N膜层,随着掺镁量的增大,镁受主补偿浅施主达到一定程度后,不要后处理就直接得到了p型Ga_N。在掺Mg的p型Ga_N膜层中,杂质和缺陷形成的“陷阱”会俘获少数载流子(电子),从而使过剩的供运输的多数载流子(空穴)数目增多,当掺Mg量在一定范围内增大时,载流子浓度

就增大^[9]。掺杂后载流子迁移率变小的主要原因是,掺杂后晶粒间界或内部缺陷结构的势垒可能增大,这些势垒阻碍载流子在晶粒间的运动,同时势垒区存在的陷阱态对载流子的陷落作用会使过剩载流子的弛豫时间变长,从而使掺镁后的 GaN 薄膜的载

流子迁移率相对未掺杂的 GaN 薄膜要小^[10]。当掺镁量过大时,镁原子超过固溶极限,过剩的镁原子以间隙式存在,GaN 膜层缺陷增多,这些间隙式的镁原子是作为施主而不是受主,由于深施主的补偿作用使 p 型空穴载流子浓度反而下降。

表 1 未掺杂与掺 Mg 的 GaN 薄膜的厚度及室温电学性能

Table 1 Thin thickness and the room temperature electrical properties of the undoped GaN films and Mg-doped GaN films

The energy of laser ablate Mg target /(mJ/pulse)	0	30	50	70	80
Films thickness /nm	AlN layer		106		
	GaN layer		252		
Carrier type	n	n	p	p	p
Carrier concentration / cm^{-3}	1.26×10^{17}	3.2×10^{15}	3.4×10^{17}	3.4×10^{18}	5.6×10^{16}
Mobility /($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	158.1	32.5	34.6	9.5	12.1

3.3 薄膜的光学特性

图 4 曲线 a~e 为未掺杂和掺 Mg 两类 GaN 薄膜试样在 77 K 低温时的 PL 谱,在未掺杂的试样的 PL 谱图(曲线 e)中,出现了两个发光峰,在 360 nm 处的发光峰较强为带边发射峰,在 529 nm 处出现

小丘状的微弱发光峰,是黄带发射峰。带边发光峰是由于浅施主到价带的辐射复合导致的,浅施主的来源是氮空位等缺陷。黄发射峰与深能级杂质及深能级缺陷有关^[11]。在图 4 曲线 a~d 掺镁的 GaN 薄膜的 PL 谱图中带边发射峰逐渐红移到 385 nm 处呈紫发光,随 p 型载流子浓度增大紫发射峰变强、半高宽变窄,另外在图 4 曲线 b~d 中随着掺镁量的增大黄发射峰也变强了。紫发光峰可能起因于已变为杂质的填隙式 Mg 原子的施主能级和与 Mg 相关的受主能级之间的跃迁^[12]。掺 Mg 后 GaN 膜层中可产生多种受主能级,包括浅受主和两个深受主能级及与 Mg 深能级有关的空穴陷阱中心,增加了浅施主能级的态密度,引起能带变窄效应或内变,使得浅施主到价带的辐射复合加剧从而使带边发光峰发生红移到紫发光区。由 AFM 分析发现掺镁后细化了晶粒,在一定程度上改善了薄膜的质量,使缺陷密度降低,因此图 4 曲线 a 中掺镁较少的 GaN 薄膜黄发射峰变弱以致消失。但随着掺镁量的增大,由于缺陷密度的增大,造成黄发射峰变强。

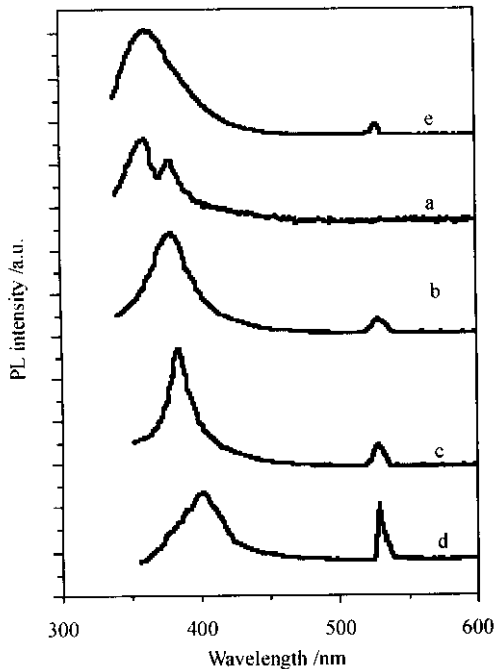


图 4 未掺杂与掺镁的 GaN 薄膜的 PL 谱
曲线 a~d: 掺杂时入射到 Mg 靶上的激光脉冲强度分别为 30, 50, 70 和 80 mJ/pulse 的 GaN 薄膜; 曲线 e: 未掺杂的 GaN 薄膜

Fig. 4 PL spectra of undoped GaN film and Mg-doped GaN film

curves a~d: Mg-doped GaN film depositing that the Mg target was ablated by the laser energy of 30, 50, 70 and 80 mJ/pulse,

万方数据; curve e: undoped GaN film

4 结 论

利用脉冲激光双光束沉积 Mg 掺杂技术在硅衬底上生长了掺 Mg 的 GaN 薄膜。研究分析表明,通过该技术无需任何处理可直接得到掺 Mg 的 p 型 GaN 薄膜,而要通过脉冲激光双光束沉积得到高空穴载流子浓度的 p 型 GaN 薄膜,必须选择与最佳掺镁量相匹配的沉积参数。

致谢 感谢华中科技大学功能材料化学实验室刘洪芳副教授提供了 AFM 分析。

参 考 文 献

- 1 Gon NamKoong, W. Alan Doolittle, April S. Brown *et al.*. Role of sapphire nitridation temperature on GaN growth by plasma assisted molecular beam epitaxy; part I. Impact of the nitridation chemistry on material characteristics [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(4):2499~2507
- 2 K. W. Mah, J.-P. Mosnier, E. McGlynn *et al.*. Study of photoluminescence at 3.310 and 3.368 eV in GaN/sapphire (0001) and GaN/GaAs (001) grown by liquid-target pulsed-laser deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(18):3301~3303
- 3 Wang Honghai, Zheng Qiguang, Qiu Junlin *et al.*. Residual stress and thermal stability of AlN thin films deposited by reactive laser ablation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2000, **A27**(9):857~860
汪洪海,郑启光,丘军林等. 激光熔蚀反应淀积 AlN 薄膜残余应力及热稳定性的研究[J]. *中国激光*, 2000, **A27**(9):857~860
- 4 Ling Hao, Shi Wei, Sun Jian *et al.*. Preparation of aluminum nitride films using pulsed laser deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(3):272~274
凌浩,施维,孙剑等. 用脉冲激光沉积方法制备氮化铝薄膜[J]. *中国激光*, 2001, **A28**(3):272~274
- 5 Liu Baolin. Device quality GaN on sapphire grown by three-step MOC [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2001, **22**(6):428~432
刘宝林. 利用三步法 MOCVD 生长器件质量的 GaN[J]. *半导体光电*, 2001, **22**(6):428~432
- 6 Song Hang, S. H. Park, T. W. Kang *et al.*. Optical property of heavily Mg-doped GaN grown by MBE [J]. *Chinese J. Luminescence*, 1999, **20**(2):148~151
宋航, S. H. Park, T. W. Kang 等. 分子束外延高 Mg 掺杂 GaN 的发光特性[J]. *发光学报*, 1999, **20**(2):148~151
- 7 Mitsuo Okamoto, Yoke Khin Yap, Masashi Yoshimura *et al.*. The ohmic character of doped AlN films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, **10**:1322~1325
- 8 G. Y. Zhang, Y. Z. Tong, Z. J. Yang *et al.*. Relationship of background carrier concentration and defectivity in GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(23):3376~3378
- 9 Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng. *Semiconductor Physics* [M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1998. 56~76
刘恩克,朱秉升,罗晋升等. *半导体物理*[M]. 西安:西安交通大学出版社, 1998. 56~76
- 10 D. H. Zhang, H. L. Ma. Scattering mechanism of carriers in transparent conducting oxide films [J]. *Appl. Phys. A*, 1996, **62**:487~492
- 11 H. Y. Huang, C. H. Chuang, C. C. Shu *et al.*. Photoluminescence and photoluminescence excitation studies of as-grown and *p*-implanted GaN: on the nature of yellow luminescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(18):3349~3351
- 12 C. J. Pan, G. C. Chi. The doping of GaN with Mg diffusion [J]. *Solid State Electron.*, 1999, **43**:621~623

(上接封四)

会议注册费:会务费 600 元/人,学生 400 元/人(住宿费另交),会后将组织参观考察,费用自理。

会议秘书组:唐淳、王卫民、汤焱:0816-2492722;陈述、胡剑:0816-2484586

传真:0816-2492418,0816-2484586;E-mail:iae-x@caep.ac.cn;地址:四川省绵阳市 919 信箱 1013 分箱

(唐淳或王卫民收);邮编:621900

注:“2004 年全国全固态激光技术与应用会议”报名回执表可从网上下载,详细网址:<http://www.caep.ac.cn/DPL2004>

会议承办单位简介

中国工程物理研究院应用电子学研究所创建于 20 世纪 60 年代末,目前的研究领域包括激光工程技术、半导体激光、自由电子激光、激光技术及专用仪器研制、微波与应用技术、高功率脉冲技术、辐射效应与加固技术研究。建有国家 863 计划强辐射重点实验室。设有核技术及应用、光学工程、无线电物理、物理电子学专业等硕、博士学位授予点及博士后流动站;办有《强辐射技术与应用》、《高技术动态快报》、《强激光研究与发展》等科技期刊。

在半导体泵浦固体激光技术研究领域中,研制封装了平均功率大于 1 kW,峰值功率 5 kW,占空比 20% 的面阵半导体激光器和峰值功率 13 kW,占空比 12.5% 的半导体激光泵浦模块;在半导体泵浦固体激光技术方面采用二极管泵浦 MOPA 结构 Nd:YAG 板条激光器实现了 500 Hz,光束质量 M^2 小于 5,百瓦绿光输出,同时研制了二极管泵浦 MOPA 结构 Nd:YAG 棒状激光器,实现了 400 Hz,光束质量 M^2 小于 10,单脉冲能量为 1.2 J 激光输出,使用二极管泵浦 Nd:YAG 薄片实现了平均功率大于 500 W,光束质量 M^2 小于 5 的 1.06 μm 激光输出。

在研究领域和产品研制中,获国际发明金奖 1 项,国家发明奖 2 项,全国科技大会奖 7 项,国家科技进步一等奖 2 项,国家科技进步二等奖 11 项,部(委)级科技成果 220 项,为发展高科技事业做出了重要的贡献。

万方数据

2004 年 3 月