

文章编号: 1000-324X(2007)04-0725-04

溅射制备非晶氮化镓薄膜的光学性能

潘孝军, 张振兴, 贾璐, 李晖, 谢二庆

(兰州大学 物理科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: 利用直流磁控溅射方法制备了 GaN 薄膜. X 射线衍射及 Raman 光谱结果表明薄膜样品为非晶结构; 傅立叶红外光谱表明薄膜样品的主要吸收峰为 Ga-N 键的伸缩振动; 光致发光测试得到了 360nm 处的紫外发光谱; 测量薄膜样品的紫外-可见谱, 并利用 Tauc 公式计算得到样品的光学带隙为 3.74eV, 这与光致发光谱得到的结果是一致的.

关键词: 非晶氮化镓; 溅射制备; 光学性能

中图分类号: O472, O484 **文献标识码:** A

Optical Properties of a-GaN Film Deposited by DC Magnetron Sputtering

PAN Xiao-Jun, ZHANG Zhen-Xing, JIA Lu, LI Hui, XIE Er-Qing

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: GaN thin films were prepared by direct current (DC) planar magnetron sputtering on Si and SiO₂. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), photoluminescence (PL) and UV-Vis spectra. XRD and Raman spectrum show that the films are amorphous. Fourier infrared absorbance spectrum shows that the main absorbance is Ga-N stretching vibration. 360nm ultraviolet emission is obtained at room temperature. UV-Vis result shows that the optical band gap of the films is 3.74eV, which is consistent with photoluminescence spectrum result.

Key words amorphous GaN; DC sputtering; optical properties

1 引言

Ⅲ族氮化物材料的禁带宽度覆盖了从红外到紫外的光谱范围, 因此是制造光电子器件的首选材料. 氮化镓 (GaN) 则是其杰出的代表. 一般情况下, GaN 以稳定的六方结构存在, 在室温下, 其带隙宽度为 3.39eV (亚稳立方结构 GaN 为 3.30eV), 是一种直接带隙半导体. GaN 材料光电性能优良, 可广泛应用于制造光发射、光探测器件以及耐严酷环境的电子器件.

上世纪 90 年代初期, GaN 基发光二极管的研制成功在世界范围掀起了一股生长研究 GaN 外延薄膜的热潮, 但到目前为止, 由于缺乏合适的外延衬底, GaN 外延薄膜存在大量的缺陷, 极大地影响了器件的寿命和稳定性, 同时对进一步提高器件质量

也带来困难. 近年来, 人们开始对非晶 GaN (a-GaN) 产生了兴趣, 如果 a-GaN 也具有 c-GaN (单晶) 的部分优良性能, 那么在许多领域就可以替代 c-GaN. 理论研究表明, a-GaN 具有低密度的带隙态^[1-3], 是一种有前景的光电子材料. 这与 a-Si 非常类似, 但 a-Si 是通过引入 H 使其钝化的. 最近, 实验上也证明了 a-GaN 带隙中基本没有缺陷能级^[4]. 从上个世纪 90 年代后期开始, 已有一些实验室开展了非晶 III-N 材料制备及性能的研究^[3-14]. H. J. Trodahl 等利用离子束辅助沉积制备了 a-GaN 薄膜并研究了其光学性能^[9-11]. Kang 等同样利用离子束辅助沉积制备了不同 Ga/N 比的 a-GaN 薄膜, 结果发现富 N 的薄膜中几乎没有带隙态^[12]. Takayuki Miyazaki 等利用射频溅射制备了 a-GaN 以及 a-GaN:H 薄膜

收稿日期: 2006-07-12, 收到修改稿日期: 2006-09-12

基金项目: 国家自然科学基金 (60176002)

作者简介: 潘孝军 (1982-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 谢二庆. E-mail: xieeq@lzu.edu.cn

并研究了其光学性能^[13,14].

a-GaN 薄膜的制备,主要集中在离子束辅助沉积、射频反应溅射以及离子注入等方法^[9-14],直流反应溅射方法制备 a-GaN 报道较少.对于制备非晶材料,直流溅射方法具有快速、大面积均匀成膜且价格低廉等优点.利用金属镓反应溅射沉积 GaN 薄膜早有报道^[15,16],但缺乏相关的性能研究.本工作以高纯镓(Ga)做靶材,用高纯氮气(N₂)和氩气(Ar)作为反应气体,利用直流磁控溅射方法分别在 Si 衬底上和 SiO₂ 衬底上制备了 a-GaN 薄膜材料,并研究了薄膜样品的光学性能.

2 实验

样品是在直流磁控溅射设备上利用反应溅射方法制备的.实验以高纯的 Ga(99.999%)置于 $\phi 5\text{cm}$ 的不锈钢盘中作为 Ga 靶,衬底为硅(Si)和石英(SiO₂)两种材料,靶与衬底之间的距离约为 5cm,样品生长时衬底没有加热.反应室本底真空度为 $2.4 \times 10^{-3}\text{Pa}$,反应气体 N₂(99.999%)的流量为 25sccm,Ar(99.999%)的流量为 8sccm,工作气压为 4Pa,溅射功率为 30W,时间为 120min.

用 Rigaku D/Max-III C 型 X 射线衍射仪测试样品的晶体结构, X 射线为 Cu 靶的 K α 1 线($\lambda=0.154056\text{nm}$).用 Jobin-Yvon LabRAM HR80 型微区 Raman 光谱仪测试样品的 Raman 光谱,激发源为二极管泵浦式固体激光器,激发波长为 532nm.用 Nicolet NEXUS 670 型红外光谱仪测试样品的傅立叶红外吸收谱(FTIR).用普析 TU-1901 型光谱仪测量样品的紫外-可见透过谱(UV-Vis).光致发光谱(PL 谱)测量用 SHIMADZU RF-540 型荧光光谱仪,激发源为 15mW 的 He-Cd 激光器,激发波长为 325nm.

3 结果和讨论

图 1 为 Si 衬底上生长 GaN 薄膜样品的 X 射线衍射图谱.从图中可以看到除了 $2\theta=28.44^\circ$ Si(111) 面的衍射峰外没有发现其他相的衍射峰,在以 $2\theta=34^\circ$ 为中心有个 GaN 衍射包,没有明显的 GaN 衍射峰,说明用直流磁控溅射法制备的 GaN 薄膜样品是非晶结构.

图 2 给出了 Si 衬底上生长 GaN 薄膜样品的 Raman 光谱.图中除了 307cm^{-1} 的 Si 衬底的尖锐的 Raman 散射峰外,包含几个宽的 GaN 特征谱,中心位于 $140\text{cm}^{-1}(E_2, \text{TA(L)})$ 、 $300\text{cm}^{-1}(\text{LA})$ 、 $440\text{cm}^{-1}(A_1, E_2)$ 、 $620\text{cm}^{-1}(\text{LO(X)})$

以及 $670\text{cm}^{-1}(\text{LO(L)})$ (Si 衬底 520cm^{-1} Raman 信号被截掉了)^[10,11].这与非晶 Si 和 Ge 的 Raman 光谱非常相似,但与晶体 GaN 的截然不同,晶体 GaN 的 Raman 光谱是位于 $500\sim 800\text{cm}^{-1}$ 之间的一些尖锐的 Raman 峰^[17],证明薄膜样品的结构是非晶的,与 XRD 的结果一致.在非晶系统里,波矢选择定则将不再遵守,这可以与计算得到的结果相比^[18].

图 3 是 a-GaN 薄膜样品的傅立叶红外吸收光谱.从图中可以看出,薄膜样品的主要吸收峰在 550cm^{-1} 位置,对应于 Ga-N 键伸缩振动;叠加在 550cm^{-1} 吸收峰上的 610cm^{-1} 是 Si 衬底中替位 C 的振动; 1107cm^{-1} 是由于 Si 衬底自然氧化带来的 Si-O 键的振动^[19,20]; $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 的吸收是由于样品在空气中吸附水的 O-H 键的振动.

a-GaN 薄膜样品的室温光致发光谱如图 4 所示.可以看到在 360nm 处有一发光峰,对应于 a-GaN 导带到价带之间的发射,可见光部分没有发光峰,在室温下没有观测到 MOCVD 生长带来的黄绿光发射^[21],说明 a-GaN 几乎没有深的带隙态.

图 5 为 a-GaN 薄膜的紫外-可见透过谱.从图中可以看到,在可见光区薄膜的平均透过率 $>70\%$.

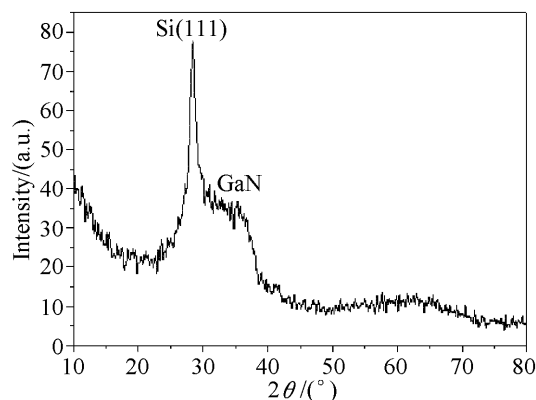


图 1 Si 衬底上 GaN 薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of GaN film deposited on Si substrate

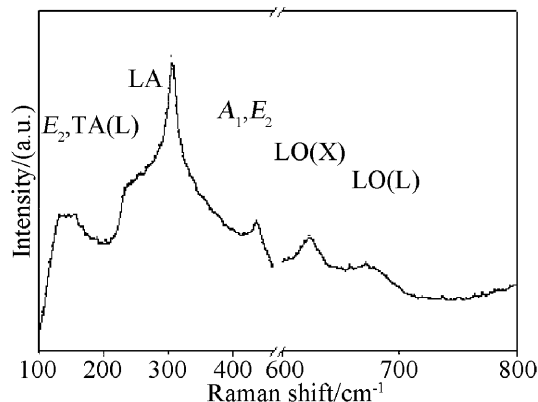


图 2 a-GaN 薄膜的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectrum of a-GaN film

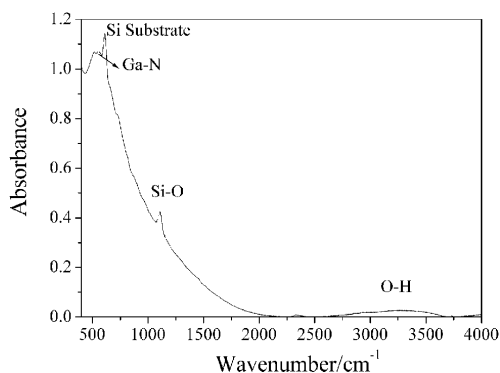


图 3 Si 衬底 a-GaN 薄膜的傅立叶红外光谱

Fig. 3 FTIR of a-GaN film deposited on Si

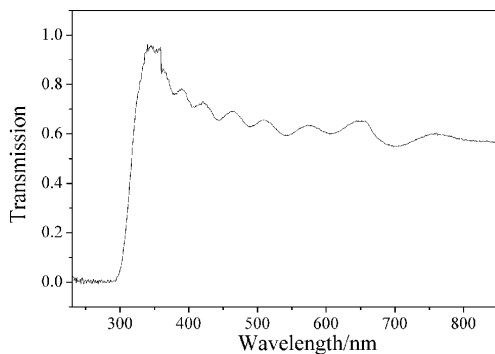


图 5 SiO₂ 衬底上 a-GaN 薄膜的紫外 - 可见透过谱

Fig. 5 UV-Vis spectrum of a-GaN film deposited on SiO₂

光学带隙 E_g 是表征半导体材料特性的重要参数, 是指价带和导带迁移率边的能量差, 光学带隙 E_g 可以根据透射谱通过计算得到. α 与 E_g 的关系可以由 Tauc 公式表达 [22]:

$$(\hbar\omega\alpha)^n \propto (\hbar\omega - E_g)$$

式中, α 是薄膜的吸收系数, $\hbar\omega$ 为入射光子的能量, E_g 是光学带隙. 对于直接带隙半导体, $n=1/2$; 对于间接带隙半导体, $n=2$. 将曲线的线性部分外延, 与横轴相交得到光学带隙 E_g . 吸收系数 α 可以由下面的公式得出:

$$T(\%) = \exp(-\alpha d)$$

其中, T 是透过率, d 是薄膜厚度 (a-GaN 薄膜样品的厚度为 902nm, 由 Jobin-Yvon MM-16 椭圆偏光谱仪测得). 可以得到室温下 (300K) 薄膜的吸收谱 $\alpha(E)$, 通过透射谱, 计算得到薄膜的吸收系数与光子能量曲线, 曲线低能部分平滑, 说明禁带中基本无吸收能级, 而参考文献 [10] 禁带中有明显的吸收能级. 由薄膜吸收谱, 通过 Tauc 公式, 计算得到薄膜的光学带隙 (如图 6). 基于以上计算, 我们得到了 a-GaN 薄膜的光学带隙为 3.74eV, 这与光致发光谱的结果是一致的.

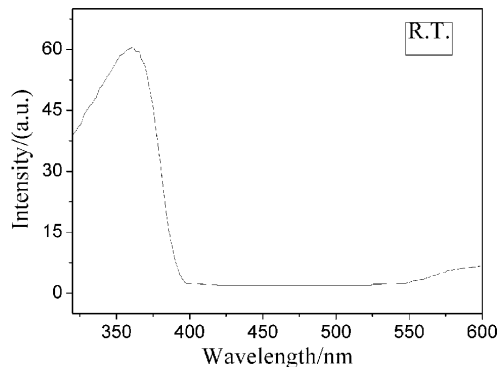
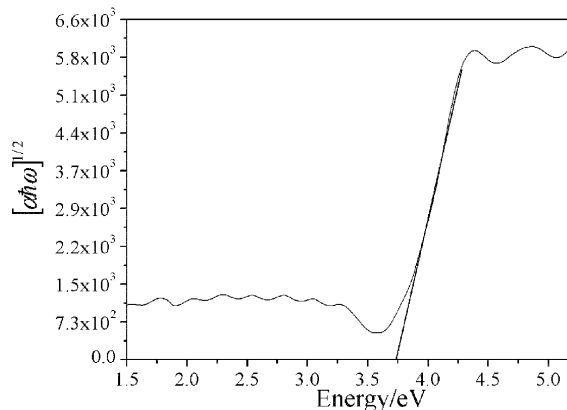


图 4 a-GaN 薄膜的室温光致发光谱

Fig. 4 Photo luminescence spectrum of a-GaN at room temperature

图 6 a-GaN 薄膜的 $(\hbar\omega\alpha)^{1/2}$ 与 $(\hbar\omega - E_g)$ 关系Fig. 6 $(\hbar\omega\alpha)^{1/2}$ Vs $(\hbar\omega - E_g)$ curve of a-GaN

4 结论

利用直流磁控反应溅射方法在 Si 和石英衬底上制备了 GaN 薄膜. X 射线衍射以及 Raman 光谱结果表明薄膜为非晶结构; FTIR 结果表明薄膜的主要吸收峰为 Ga-N 键的伸缩振动; PL 结果获得了 360nm 的紫外发射, 对应于带间发射, 且没有观测到黄绿光发射, 表明有低的带隙态; 测量了样品的紫外 - 可见谱, 计算得到了吸收系数, 并通过 Tauc 公式计算得到样品的光学带隙为 3.74eV, 与光致发光谱结果是一致的.

参考文献

- [1] Stumm P, Drabold D A. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**: 677-680.
- [2] Yu M, Drabold D A. *Solid State Commun.*, 1998, **108**: 413-417.
- [3] Chen H, Chen K, Drabold D A. *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 1117-1119.
- [4] Nonomura S, Kobayashi S, Gotoh T, *et al. J. Non-Cryst. Solids*, 1996, **198-200**: 174-177.
- [5] Kobayashi S, Nonomura S, Ohmori T, *et al. Appl. Surf.*

- Sci.*, 1997, **113-114**: 480–484.
- [6] Ohkubo M, Nonomura S, Watanabi H, *et al.* *Appl. Surf. Sci.*, 1997, **113-114**: 476–479.
- [7] Tam H H, Williams J S, Zou J, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 1190–1192.
- [8] Gurumurugan K, Chen H, Harp G R, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 3008–3010.
- [9] Trodahl H J, Bittar A. *Adv. Mater.*, 2001, **13**: 1031–1033.
- [10] Bittar A, Trodahl H J, Kemp N T, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**: 619–611.
- [11] Trodahl H J, Budde F, Ruck B J, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**: 084309(1)–084309(5).
- [12] Kang Y X, Ingram D C. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**: 3954–3962.
- [13] Miyazaki T, Fujimaki T, Adachi S, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**: 8316–8320.
- [14] Miyazaki T, Takada K, Adachi S, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**: 093516(1)–093516(7).
- [15] Hovel H J, Cuomo J J. *Appl. Phys. Lett.*, 1972, **20**: 71–73.
- [16] Hariu T, Usuba T, Adachi H, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **32**: 252–254.
- [17] Zhang J M, Ruf T, Cardona M, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1997, **56**: 14399–14406.
- [18] Bungaro C, Rapcewicz K, Bernholc. *J Phys. Rev. B*, 2000, **61**: 6720–6725.
- [19] Zhang X, Hou Y T, Feng Z C, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**: 6165–6170.
- [20] Sun Y, Miyasato T, Sonoda N. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**: 6451–6453.
- [21] Soh S C B, Chua J, Lim H F, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**: 1341–1347.
- [22] Tauc J. *Amorphous and Liquid Semiconductors*. London: Plenum Press, 1974. 159–220.