

溅射后退火反应法制备 GaN 薄膜 的结构与发光性质^{*}

杨莺歌¹ 马洪磊¹ 薛成山² 庄惠照² 郝晓涛¹ 马瑾¹

(1 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

(2 山东师范大学半导体研究所, 济南 250014)

摘要: 报道了用溅射后退火反应法在 GaAs(110) 衬底上制备 GaN 薄膜。XRD、XPS、TEM 测量结果表明该方法制备的 GaN 是沿 c 轴方向生长的六角纤锌矿结构的多晶薄膜。PL 测量结果发现了位于 368nm 处的室温光致发光峰。

关键词: GaN 薄膜; GaAs(110) 衬底; 光致发光; 溅射后退火反应法

PACC: 6865; 6855; 7865

中图分类号: TN304.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)04-0387-04

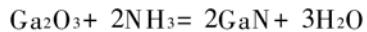
1 引言

GaN 半导体及相关化合物具有直接带隙宽、抗辐照能力强、热导率高、高温化学稳定性好等特点，因此在短波长蓝光-紫外光发射器件、微波器件、大功率半导体器件、高温电子器件等方面具有广阔的应用前景^[1~5]。金属有机物化学气相沉积法(MOCVD)和分子束外延(MBE)法广泛地应用于 GaN 薄膜的生长，但是在晶体生长过程中为了克服高势垒需要加高温和高氮压。最近几年，有一些关于用比较简便的方法在较低的衬底温度下制备 GaN 薄膜的报道^[6~10]，例如反应溅射法。然而较低的制备温度会导致薄膜缺陷密度较高，从而使薄膜的量子发光效率降低。本文报道了用溅射后退火反应法在 GaAs(110) 衬底上制备 GaN 薄膜。该薄膜是沿 c 轴方向生长的六角纤锌矿结构的多晶薄膜，在室温下可以观察到光致发光。这种制备方法设备简单，成本低廉，是制备 GaN 薄膜可供选择的方法之一。

2 实验

采用常规的射频磁控溅射仪在 GaAs(110) 衬

底上淀积 Ga₂O₃ 薄膜。所用的射频功率为 13.56 MHz。系统的基础真空为 5×10^{-4} Pa，溅射功率为 150W。以 99.999% 的 Ga₂O₃ 烧结成的陶瓷靶作为源材料。靶的直径为 6.4 cm，靶到衬底的距离为 8 cm。溅射气体使用 Ar 和 N₂ 的混合气体，溅射气压为 1.1 Pa，氮分压为 0.1 Pa。在纯氩气中预溅 10 min，然后在混合气体中溅射 90 min。在溅射过程中没有对衬底进行有意加热。得到的 Ga₂O₃ 薄膜厚度约为 300 nm。将 Ga₂O₃ 薄膜在常压下流动的氨气中退火 10 min，反应得到 GaN 薄膜。反应式如下：



用 Rigaku D/Max-γA X 射线衍射仪和 MIRCROLAB MK II X 射线光电子能谱仪对 GaN 薄膜的结构性质进行了测量分析。用 Hitachi-800 透射电镜测量了薄膜的电子衍射图。用 FLS920 光致发光谱仪在室温下测量了 GaN 薄膜的光致发光谱，激发波长为 280 nm。

3 结果与讨论

图 1 给出了在不同温度下退火反应制备得到的 GaN 薄膜的 X 射线衍射谱。图中可以看出薄膜在

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 6771006)

2002-06-09 收到, 2002-08-06 定稿

©2003 中国电子学会

32.5°、34.5°、36.9°时存在相当于(1010)、(0002)和(1011)面的衍射峰,表明薄膜是具有六角纤锌矿结构的多晶。曲线b有尖锐的(0002)峰,没有其他的峰,表明在850°C下退火反应时得到的GaN薄膜是沿着c轴方向生长的多晶。退火温度高于或低于850°C,(0002)峰的强度都会变弱,尖锐程度也变弱。X射线衍射谱中没有出现Ga₂O₃衍射峰,说明Ga₂O₃与NH₃在高温下充分地发生了反应。

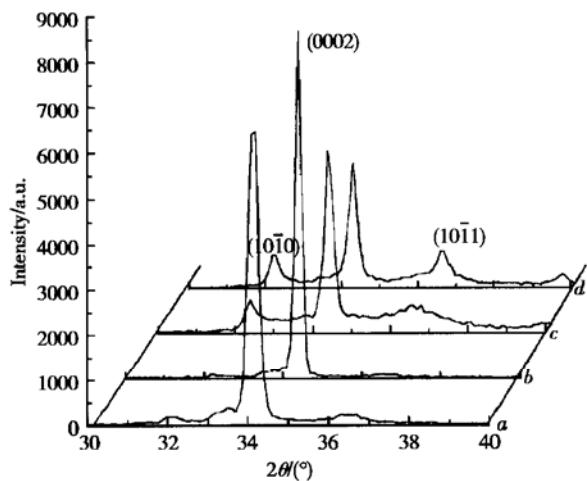


图1 不同温度下退火反应的GaN薄膜的X射线衍射谱 a: 800°C; b: 850°C; c: 900°C; d: 950°C

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of GaN films prepared at annealing reaction temperature of 800 (a), 850 (b), 900(c) and 950°C(d)

图2给出了在900°C下退火制备的GaN薄膜的X射线光电子谱。由图2(a)观察到N1s峰的中心位置在397.0eV。Kong等人^[11]和Paek等人^[12]报道了与我们类似的结果,他们得到的N1s峰分别在399.7eV和397.2eV。从图2(b)看出Ga2p_{3/2}和Ga2p_{1/2}峰分别对应结合能1144.6和1117.6eV。Ga的中心位置相对于Ga元素发生了正向偏移^[13],说明膜中不存在Ga元素。Dinescu等人^[14]和Elkashef等人^[15]报道了Ga2p_{3/2}峰值,分别是1118和1119.2eV,与我们的结果基本一致。图2(c)是Ga3d峰,没有出现相当于Ga₂O₃的伴峰,说明薄膜中没有镓氧键形成^[16]。图2(d)显示出膜的O1s峰中心位置在530.3eV。Amanullah等人^[17]报道,O1s峰通常会在529~535eV的结合能范围内观察到,529~530eV范围的峰则归因于晶格的氧。Ghuang等人^[18]报道,大约530.7~531.6eV对应于表面的非化学理想配比的氧。对于化学吸附的O₂,结合能在

530~530.9eV范围内。因此,GaN薄膜的O1s峰来源于化学吸附的氧气。

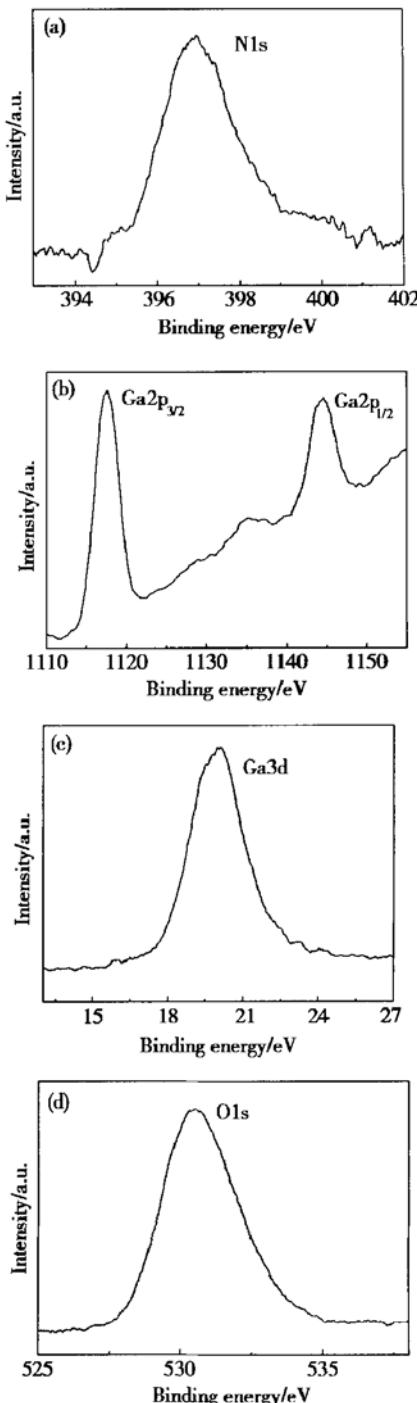


图2 退火温度为900°C时GaN薄膜的X射线光电子谱 (a) N1s; (b) Ga2p_{3/2}和Ga2p_{1/2}; (c) Ga3d; (d) O1s

Fig. 2 XPS patterns of GaN films prepared at the annealing temperature of 950°C (a) Ga3d XPS peak for the film; (b) Ga2p_{3/2} and Ga2p_{1/2} XPS peaks for the film; (c) N1s XPS peak for the film; (d) O1s XPS peak for the film

图3给出了850℃下退火反应得到的GaN薄膜的选区电子衍射图。图中的衍射斑点说明得到的薄膜是六角结构的GaN。

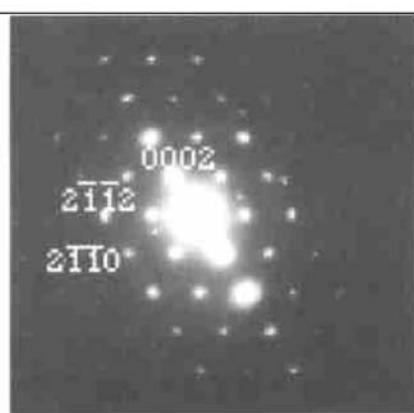


图3 850℃下退火反应的GaN薄膜的电子衍射图

Fig. 3 Selected area electron diffraction pattern of GaN films prepared at 850°C

图4是在不同温度下制备的GaN薄膜在室温下测量的光致发光谱。三个样品的PL谱都显示了波长位于368nm处的发光峰。这个发光峰对应于3.38eV的能量,与单晶GaN的光学带隙3.4eV非常接近,所以可以推测发光来源于带间发射。可以看出850℃下制备的GaN薄膜的光致发光峰比800℃和900℃的强度更大。说明在此温度下制备的薄膜具有更好的光学性质。这个结果与通过X射线衍射谱观察得到的结果是一致的。

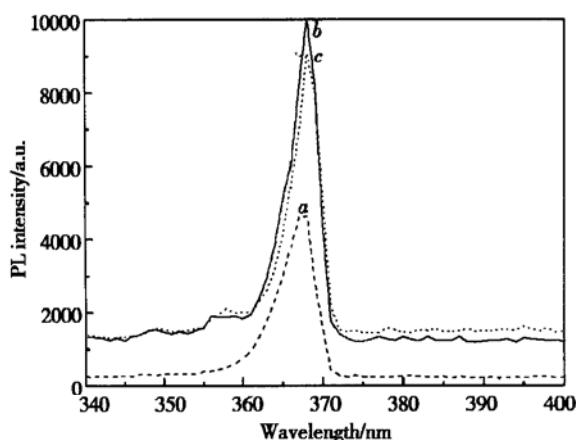


图4 不同退火温度下制备的GaN薄膜的光致发光谱 a: 800℃; b: 850℃; c: 900℃

Fig. 4 Room temperature photoluminescence spectra of GaN films which being annealed at 800(a), 850(b), 900℃(c)

4 结论

用溅射后退火反应法在GaAs(110)衬底上制备出GaN薄膜。XRD、XPS、TEM测量结果表明该方法制备的GaN薄膜是沿c轴方向生长的六角纤锌矿结构的多晶。室温下的PL测量发现在368nm处有光致发光峰。溅射后退火反应法设备简单,成本低廉,是制备GaN薄膜的简单易行的一种新方法。

参考文献

- [1] Fu Yi, Sun Yuanping, Shen Xiaoming, et al. Growth of cubic GaN by MOCVD at high temperature. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23: 120
- [2] Yang Q K, Li A Z, Zhang Y G, et al. Growth and mosaic model of GaN grown directly on 6H-SiC(0001) by direct current plasma assisted molecular beam epitaxy. J Cryst Growth, 1998, 192: 28
- [3] Brandt O, Wuensche H J, Yang H, et al. Recombination dynamics in GaN. J Cryst Growth, 1998, 189/190: 790
- [4] Huang H Y, Lin W C, Lee W H, et al. Isoelectronic As doping effects on the optical characteristics of GaN films grown by metalorganic chemical-vapor deposition. Appl Phys Lett, 2000, 77: 2819
- [5] Dassonneville S, Amokrane A, Sieber B, et al. Luminescence of epitaxial GaN laterally overgrown on (0001) sapphire substrate: spectroscopic characterization and dislocation contrasts. J Appl Phys, 2001, 89: 3736
- [6] Nisha Preschilla A, Major S, Kumar N, et al. Nanocrystalline gallium nitride thin films. Appl Phys Lett, 2000, 77: 1861
- [7] Kobayashi S, Nonomura S, Ohmori T, et al. Optical and electrical properties of amorphous and microcrystalline GaN films and their application to transparent TFT. Appl Surf Sci, 1997, 113/114: 480
- [8] Young W T, Silva S R P, Anguita J V, et al. Low temperature growth of gallium nitride. Diam Relat Mater, 2000, 9: 456
- [9] Preschilla N A, Elkashif N M, Srinivasa R S, et al. Growth of GaN films by reactive sputtering of GaAs. Surf Coat Tech, 1998, 108/109: 328
- [10] Horng R H, Wuu D S, Wei S C, et al. A research on the persistent photoconductivity behavior of GaN thin films deposited by r. f. magnetron sputtering. Thin Solid Films, 1999, 343/344: 642
- [11] Kong Meiyang, Zhang Jianping, Wang Xiaoliang, et al. Hydrogen behavior in GaN epilayers grown by NH₃-MBE. J Cryst Growth, 2001, 227/228: 371
- [12] Paek J S, Kim K K, Lee J M, et al. Nitridation of sapphire substrate and its effect on the growth of GaN layer at low

- temperature. *J Cryst Growth*, 1999, 200: 55
- [13] Briggs D, Seah M P. Practical surface analysis. New York: Wiley, 1979
- [14] Dinescu M, Verardi P, Boulmer-Leborgne C, et al. GaN thin films deposition by laser ablation of liquid Ga target in nitrogen reactive atmosphere. *Appl Surf Sci*, 1998, 127~ 129: 559
- [15] Elkashif N, Srinivasa R S, Major S, et al. Sputter deposition of gallium nitride films using a GaAs target. *Thin Solid Films*, 1998, 333: 9
- [16] Ishikawa H, Kobayashi S, Koide Y, et al. Effects of surface treatments and metal work functions on electrical properties at p-GaN/metal interfaces. *J Appl Phys*, 1997, 81: 1315
- [17] Amanullah F M, Pratap K J, Hari Babu V. Compositional analysis and depth profile studies on undoped and doped tin oxide films prepared by spray technique. *Mat Sci Eng B*, 1998, 52: 93
- [18] Ghuang T J, Brundle C R, Rice D W. *Surf Sci*, 1979, 59: 413

Preparation and Properties of GaN Films on GaAs (110) Substrates^{*}

Yang Yingge¹, Ma Honglei¹, Xue Chengshan², Zhuang Huizhao², Hao Xiaotao¹ and Ma Jin¹

(1 School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

(2 Institute of Semiconductors, Shandong Normal University, Ji'nan 250014, China)

Abstract: High quality GaN films are prepared by sputtering post-annealing-reaction technique on GaAs (110) substrates. Measurement results by XRD, XPS, and TEM indicate that the polycrystalline crystal GaN with hexagonal structure is successfully grown. An intense room-temperature photoluminescence peak at 368nm of the films is observed.

Key words: GaN films; GaAs (110) substrates; photoluminescence; sputtering post-annealing-reaction technique

PACC: 6865; 6855; 7865

Article ID: 0253-4177(2003)04-0387-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 6771006)

Received 9 June 2002, revised manuscript received 6 August 2002

© 2003 The Chinese Institute of Electronics