第 56 卷 第 8 期 2007 年 8 月
1000-3290/2007/56(08)/4596-06

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.56,No.8,August,2007
©2007 Chin. Phys. Soc.

纳秒级脉冲激光诱导 Zn 掺杂过程中 GaN/Al_2O_3 材料的温度分布及热形变解析分析*

黄生荣† 陈 朝

(厦门大学物理系,厦门 361005)

(2006 年 9 月 30 日收到;2007 年 1 月 9 日收到修改稿)

分析了纳秒级脉冲激光作用下 GaN 的激光诱导 Zn 的掺杂过程.利用简化的一维模型,给出一种比较直观的脉冲激光辐照下 GaN/Al_2O_3 材料温度分布的解析形式,得到了 GaN 材料表面温度与激光辐照时间的关系以及材料形变与深度的关系.在激光脉冲作用时,GaN 材料表面的温度与辐照时间的平方根成正比.脉冲过后,材料温度分布梯度和热形变分布随深度发生变化,接近表面的温度梯度最大,热形变量也最大.而在连续脉冲作用时表面的温度呈锯齿状不断升高.

关键词:激光诱导,GaN/Al_2O_3,温度分布,热形变

PACC:4260,6170T,4430,0420J

1. 引 言

近年来 GaN 基光电器件的研究吸引了人们极大的关注,这是因为这些短波光电器件在高密度存储、高速读取数据、全色显示和半导体照明等方面有重要的应用[1—3].然而长期以来 GaN 材料的 p 型载流子浓度不高.其主要原因有以下几个方面:首先,GaN 材料生长过程中容易产生 N 空位,N 空位是施主源,所以 GaN 是一种自补偿型的材料,非故意掺杂时原始就显 n 型.其次,金属有机气相沉积生长 GaN 时采用有机 Ga 和 NH_3 反应,则在 GaN 中含有 H,这样当 Mg 作为受主杂质掺杂时就和 H 形成了电中性的 Mg-H 络合物,使 Mg 不能有效地替代 Ga 位置,没有电活性[4].第三,GaN 的受主杂质(Mg,Zn,Be 等)能级都比较深,即使最浅的 Mg 能级也有约 170 meV,在室温下比较难电离[5].所以,一般仅得到较低浓度的 p 型有效掺杂,这大大限制了 GaN 基器件性能的提高,使得载流子注入效率降低、p 型欧姆接触制备困难、发光效率降低、大功率器件发热、可靠性降低等.GaN 材料 p 型掺杂通常是在材料生长时掺入 Mg 作为受主元素,生长出来的晶体是显高阻的.然后把晶体进行热退火激活 Mg 受主[4—6],或者利用低能电子束辐照来激活 Mg[7].也有人利用离子注入法注入 Be 等受主杂质,实现 p 型掺杂[8].关于实现 GaN 材料 p 型掺杂的实验文献很多,结果也不尽相同.

激光诱导掺杂是将适当的杂质源置于样品表面,在激光辐照下退火,在退火同时还可以实现杂质源向样品内扩散掺杂.与常规的扩散工艺相比,激光诱导扩散具有如下优点[9]:常规的选择扩散工艺需要掩模、光刻、腐蚀等工艺制备扩散窗口,而激光诱导扩散可以一步‘直接写入’完成;可以定域加热,整个扩散过程中除了加热面元处于扩散温度外,其他部分处于低温状态;通过对扩散时间和扩散温度的精确控制,可以控制结深等性能参数,并且精度高.20 世纪 90 年代以来,日本的一些公司开展了在 Si 衬底上进行固态源激光诱导掺杂[10].而国内有文献报道在 GaAs 上进行固态源激光诱导扩散研究工作[11],我们已经用激光诱导方法实现了 Zn 在 InP 中的掺杂[12,13],在 InP 表面附近获得 10^{19}—10^{20} cm^{-3} 的空穴浓度,并且显示平均分布,其机理类似于合金过程.目前还没有看到国内外把激光诱导掺杂的方法运用到 GaN 材料的研究报道.我们实现了连续激光

* 国家自然科学基金(批准号:60476022)和国家高技术研究发展计划(批准号:2004AA311020)资助的课题.

† E-mail:sammy8715@yahoo.com.cn

诱导下 Zn 向 GaN 的掺杂，在 GaN 表面附近获得 10^{18}—10^{19} cm^{-3} 的高空穴浓度，并获得发明专利[14]．我们还在连续激光诱导 Zn 掺杂的 p 型 GaN 样品上制备了 2.3×10^{-4} Ωcm^2 良好的接触电阻，也获得发明专利[15]．

激光诱导掺杂的过程中温度是决定因素之一．通过温度分布的情况以及试验实际测定的杂质分布可以来确定 Zn 在 GaN 材料中的扩散系数以及扩散过程中的激活能，同时也可以确定激光诱导掺杂时激光的阈值能量密度．而由于激光辐照引起样品温度场分布的同时直接测量比较困难，特别是对于短脉冲作用时瞬时温度场的分布测量更加困难，所以本文对 GaN 材料激光诱导掺杂过程中温度场分布进行了解析计算，给出了不同激光能量密度和脉冲宽度作用时样品温度场变化以及温度变化引起材料形变的情况，作为实验时工艺参数选择的参考．

2. 理论计算过程

激光诱导的原理如图 1 所示．激光束照射在金属薄膜表面一部分被反射，另一部分被吸收．对于波长为 1.06 μm 激光，金属 Zn 的吸收系数高达 10^5—10^6 cm^{-1}．进入材料内部的激光能量在 Zn 表面极小的深度内(约 10 nm)被吸收，入射的光子被金属 Zn 表面层的自由电子吸收，电子在极短的时间内把吸收的能量转化为晶格的振动，使得材料温度上升．考虑到 Zn 导热性好，Zn 薄膜较薄，故可以近似认为 Zn 薄膜内的温度分布均匀并且和 GaN 表面温度相同，GaN 只有表面热源．所以，分析过程中采用一维近似，即样品受到均匀照射，可以当作一维半空间的情况来处理．照射时间短时，GaN 内温度下降梯度很大，分析过程中近似认为 GaN 为无限厚．

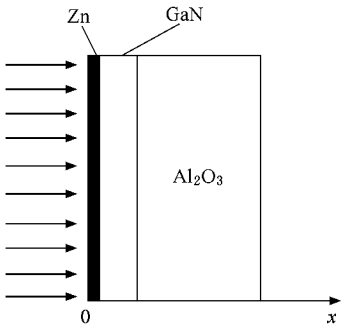


图 1　激光诱导掺杂示意图

先求瞬时热源无限大物体的导热问题，然后再推广到半空间连续热源作用的情况．为简化计算，做温度坐标平移 $T(x,t)=T(x,t)'+T_0$，其中 T_0 为室温，本文假定它为 0℃，那么温度坐标由绝对温度转换为摄氏温度．对于半无限大物体一维非稳态导热问题，可用下列数学公式表示[16]：

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}=\frac{1}{\alpha}\frac{\partial T(x,t)}{\partial t}\quad(t>0,0<x<\infty),\tag{1a}$$

$$T(x,0)=0,\tag{1b}$$

$$T(\infty,t)=0\quad(t>0),\tag{1c}$$

$$\left.\frac{\partial T(x,t)}{\partial x}\right|_{x\to\infty}=0\quad(t>0),\tag{1d}$$

式中

$$\alpha=\frac{k}{\rho c_p},$$

其中 k 为热导率，c_p 为质量定压热容，ρ 为材料的密度，假设 k，c_p，ρ 都为常数．利用分离变量法求解，可得

$$T(x,t)=\frac{B}{2\sqrt{\pi\alpha t}}\exp\left(-\frac{x^2}{4\alpha t}\right),\tag{2}$$

式中 B 为常数．由(2)式得到

$$\int_{-\infty}^{\infty}T(x,t)\mathrm{d}x=B.\tag{3}$$

根据能量守恒分析可知，在 $t=0$ $x=0$ 处传入物体的能量 Q 既不能消失又不会增加，而应在 $t>0$ 的各个时刻保持不变．在 $t>0$ 的任一时刻物体内所积累的热量 Q 应为

$$Q=\rho c_p\int_{-\infty}^{\infty}T(x,t)\mathrm{d}x.\tag{4}$$

由(3)，(4)式可得

$$B=\frac{Q}{\rho c_p}.$$

由此，称 B 为热脉冲发热强度，又称热源强度．当 $Q=1$ J/m^2 时，$B=1/\rho c_p$ 称为单位热源强度．所以

$$T(x,t)=\frac{Q}{2\rho c_p\sqrt{\pi\alpha t}}\exp\left(-\frac{x^2}{4\alpha t}\right).\tag{5}$$

上述瞬时作用的集中热源法分析仅适用于作用时间 $t\to0$ 的情形．推广到我们所讨论的连续热源作用一维半空间问题，激光照射的功率密度

$$I=I_0(t)(1-R)\quad(t>0),\tag{6}$$

式中 $I_0(t)$ 为激光器输出功率密度，假定为矩形脉冲输出即脉冲内输出功率密度为常数；R 为反射率．由于是半空间传播，则热源强度 B 表示为

$$B = \frac{Q}{\rho c_p} = 2I_0(1-R)\mathrm{d}\tau .$$

t 时刻的状态为之前各个瞬时时刻状态的总和，由(5)式可得温度分布函数为

$$T(x,t) = \frac{2I_0(1-R)}{2\rho c_p\sqrt{\pi\alpha}}\int_0^t \frac{1}{\sqrt{t-\tau}} \times \exp\left(-\frac{x^2}{4\alpha(t-\tau)}\right)\mathrm{d}\tau . \quad (7)$$

由(7)式可以得到

$$T(x,t) = \frac{2I_0(1-R)\sqrt{\alpha t}}{k}\left\{\frac{1}{\sqrt{\pi}}\exp\left(-\frac{x^2}{4\alpha t}\right) - \frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\left[1-\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right)\right]\right\} .$$

进一步推得

$$T(x,t) = \frac{2I_0(1-R)\sqrt{\alpha t}}{k}\mathrm{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right) . \quad (8)$$

这里 $\mathrm{erfc}(x)$ 为误差函数，定义为

$$\mathrm{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \exp(-z^2)\mathrm{d}z ;$$

ierfc 为互补误差函数，定义为

$$\mathrm{ierfc}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\exp(-x^2) - x(1-\mathrm{erfc}(x)) .$$

3. 讨 论

由(8)式可知，在 $x=0$，即分界面上的温度为

$$T(0,t) = \frac{2I_0(1-R)}{k}\sqrt{\frac{\alpha t}{\pi}} . \quad (9)$$

(9)式表明界面温度与辐照时间的平方根成正比，即辐照时间越长，温度越高.

图 2 为在脉冲激光辐照时间内不同激光能量密度下，GaN 表面温度与激光辐照时间之间的关系. 所用参数[17]由表 1 给出，表面光洁的 Zn 反射率一般为 $R=0.84$，而实验过程中蒸发沉积的 Zn 膜较疏松，我们取经验值 $R=0.68$；对于脉冲激光，我们采用能量密度的形式. 由图 2 可知，随着辐照时间的增加 GaN 表面温度逐渐升高，而当激光能量密度较高时 GaN 表面温度增加较快.

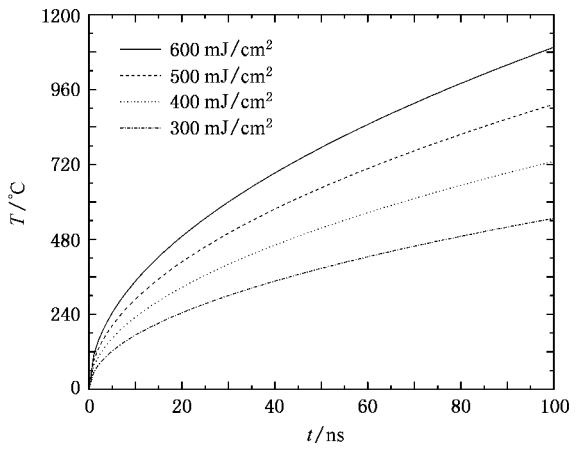


图 2 GaN 表面温度与辐照时间的关系

表 1 GaN 和 Al_2O_3 的热力学系数[17]

材 料	$\rho/10^3$ kg·cm^{-3}	k/W·m^{-1}K^{-1}	c_p/J·kg^{-1}K^{-1}	$\alpha/10^{-6}$m^2·s^{-1}
Al_2O_3	3.98	23.0	763.7	7.57
GaN	6.11	130	486.7	43.72

由(8)式可知，热穿透深度[18]为 $b=\sqrt{4\alpha t}$，此时可得到 GaN 材料内温度分布的情况如图 3 所示. 取 $t=38$ ns 时，则 $b=2.58$ μm，表明一个脉冲结束后在离界面 2.58 μm 的 GaN 材料中温度下降到很低. 从图 3 可以看出，在 4 μm 处的温度接近于 0℃，这表明在远离 GaN 表面处温度没有明显升高，这样有利于把掺杂深度控制得比较浅. 而我们所用材料 GaN 层的厚度大于 3 μm，可知加热时间较短在 GaN/Al_2O_3 材料界面处的温度梯度很小，即向 Al_2O_3 传导的热量很小. 这说明我们半无限空间的假设是合理的. 若脉冲宽度为毫秒级，则热穿透深度为毫米级，此时 GaN 材料内的温度梯度较小，有较大一部分热量传导到 Al_2O_3 材料中. 这种情况下不能假设为半无限空间.

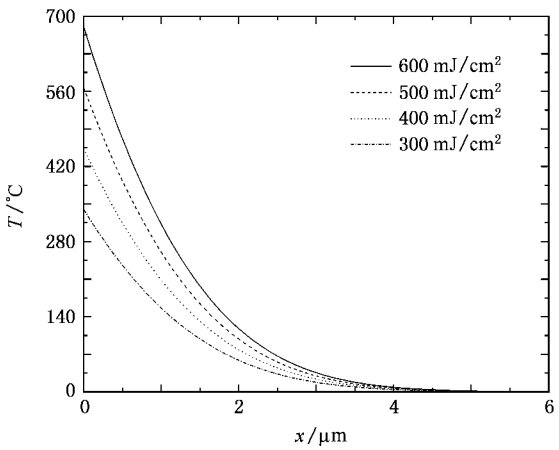


图 3 GaN 材料内的温度分布

GaN 材料内任意一段的形变为

$$L = \eta\Delta x\Delta T , \quad (10)$$

式中 η 为 GaN 线性膨胀系数. 假定我们所用 GaN 材

料为纤锌矿结构，生长的方向为(0001)面，则 $\eta_a = 5.59\times10^{-6}\ K^{-1}$，$\eta_c = 3.17\times10^{-6}\ K^{-1}$ [19]，下标 a，c 表示晶格的 a 轴和 c 轴．把 GaN 按照 $\Delta x = 100$ nm 分层，脉冲宽度为 38 ns，则任意层单脉冲作用后沿生长方向(即 c 轴方向)形变情况如图 4 所示．由图 4 可知，采用纳秒级脉冲宽度的激光对 GaN 材料进行诱导掺杂，当单脉冲作用时材料形变最大的位置在表面附近，这是由于表面附近温度梯度较大的原因；而在接近 GaN/Al_2O_3 材料界面处形变比较小，这是由于 GaN/Al_2O_3 界面处的温度较低，温度梯度比较小．

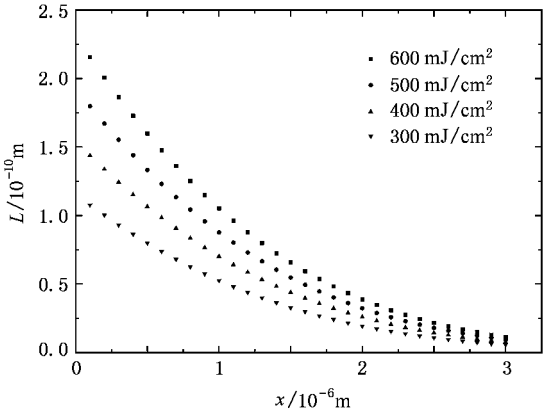


图 4　GaN 材料沿生长方向的热形变分布

沿 a 轴方向(即界面平行方向)单位长度(cm)的形变随深度变化如图 5 所示．由图 5 可知，形变最大的位置同样在表面附近，形变的梯度也最大，在接近 GaN/Al_2O_3 材料界面处形变比较小，形变梯度也较小，虽然两者的热膨胀系数相差很多．若采用脉冲宽度为毫秒级的激光，则 GaN/Al_2O_3 界面处的温度梯度较大，而两者的热膨胀系数相差较多，在 GaN/Al_2O_3 分界面处会产生较大的形变应力，此时材料容易发生破裂．

如果照射材料使用的是矩形激光脉冲，假设占空比为 $1/n$，即

$$I_0(t) = I_0 \quad (0 \leqslant t \leqslant D/n),$$
$$I_0 = 0 \quad (D/n < t < D),$$

则当 $0 \leqslant t \leqslant D/n$ 时(D 为激光脉冲的周期)，GaN 表面温度由(8)式给出；当 $D/10 < t < D$，此时 GaN 材料表面的温度随辐照时间的变化关系由(8)式可得

$$T(0,t) = \frac{2I_0(1-R)}{k}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\left[\sqrt{t} - \sqrt{t - D/n}\right]. \tag{11}$$

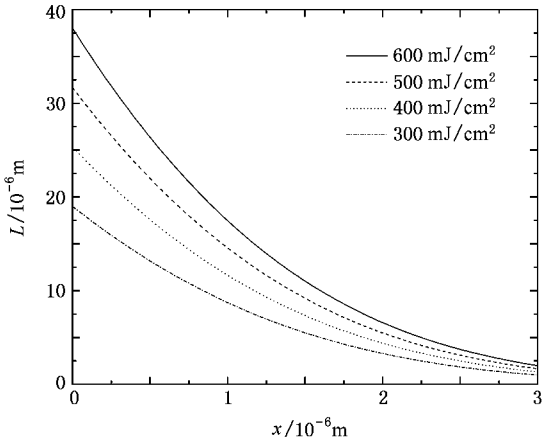


图 5　GaN 材料沿界面方向单位长度(cm)的热形变分布

取 $D = 380$ ns，占空比为 1/10，脉冲宽度同样为 38 ns，则由(11)式可得第一个周期内激光脉冲作用后 GaN 表面温度随时间下降的情况如图 6 所示．从图 6 可以看出，温度随着时间的增加而下降，刚开始时温度下降较快，随着时间的延长温度渐渐趋于稳定，变化缓慢．

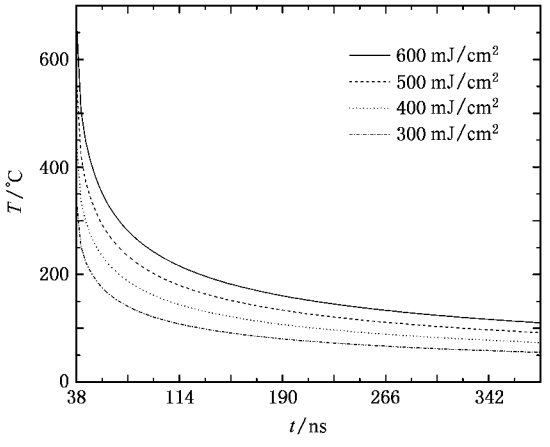


图 6　第一个周期内激光脉冲作用后 GaN 表面温度随时间的变化

由(9)，(11)式可得连续脉冲作用时材料分界面的温度为

$$T(0,t) = \frac{2I_0(1-R)}{k}\sqrt{\frac{\alpha[t-(N-1)D]}{\pi}} + \sum_{n=1}^{N-1}\frac{2I_0(1-R)}{k}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\left[\sqrt{t-(n-1)D} - \sqrt{t-(n-1)D-D/n}\right]$$
$$((N-1)D \leqslant t \leqslant (N-1)D + D/n), \tag{12}$$
$$T(0,t) = \sum_{n=1}^{N}\frac{2I_0(1-R)}{k}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\left[\sqrt{t-(n-1)D}\right.$$

$$-\sqrt{t-(n-1)D-D/n}]$$
$$((N-1)D+D/n<t<ND). \quad (13)$$

同样，取 $D=380$ ns，占空比为 1/10 时，能量密度为 500 mJ/cm^2，由(12)，(13)式可得到 GaN 表面温度与脉冲激光照射时间之间的关系(图 7)．从图 7 可以看出，当脉冲激光作用时 GaN 表面的温度升高，脉冲间隙时温度下降，在连续脉冲作用下 GaN 表面的温度呈锯齿状不断升高，随着时间的增加，GaN 表面温度的增加越来越趋于缓慢．当加热时间较长时，则 GaN 层厚度不能当作无穷大，GaN 材料升高到一定温度后吸收的热量和对流散发到空气中的热量保持一种平衡，温度不会再持续升高．此时热量较大一部分传导到 Al_2O_3 衬底中，则我们不能假设为半无限空间，并且由于 Al_2O_3 材料导热性能很差，GaN 和 Al_2O_3 热膨胀系数相差较大，可能在 GaN/Al_2O_3 界面附近产生较大的形变应力．

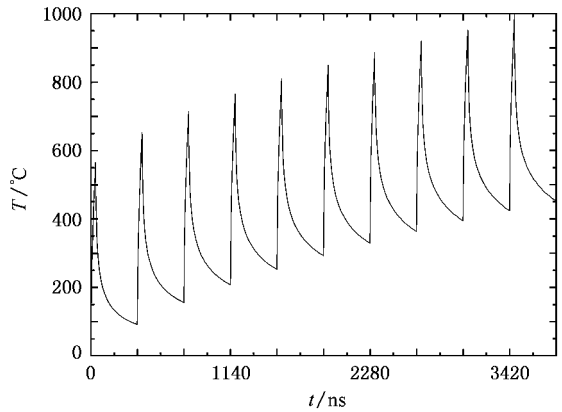


图 7 GaN 表面温度与脉冲激光照射时间之间的关系

4. 结 论

脉冲激光诱导 GaN 的 Zn 掺杂过程中金属-半导体分界面附近的温度是影响掺杂浓度、掺杂深度的一个重要因素．本文在适当的近似下给出材料中温度场分布及其引起的材料形变情况．在脉冲宽度为纳秒级的单脉冲激光作用下，GaN 材料表面的温度与加热时间的平方根成正比．脉冲过后温度分布梯度和形变量都随着深度发生变化，接近表面的温度梯度最大，热应变量也最大．在 38 ns 脉冲宽度的脉冲激光作用时，热穿透深度约为 2.58 μm，这样有利于把掺杂深度控制得比较浅，提高材料表面的载流子浓度，从而容易实现电阻率较低的欧姆接触，使得这种方法在器件研制中得到应用，而且由于 GaN/Al_2O_3 界面处温度梯度比较小，在激光诱导掺杂过程中样品不容易破裂．在连续脉冲作用时，表面的温度呈锯齿状不断升高，由于 Al_2O_3 导热性较差，此时 GaN/Al_2O_3 界面附近的温度梯度会变大，则形变梯度也随之变大．确定材料的温度分布有利于合理选择激光功率、辐照时间等工艺参数，使表面或界面达到预期的温度．与常规的扩散工艺相比，激光诱导扩散已经在很多的材料和器件研究中取得了很好的效果，把这种方法应用到 GaN 的 p 型掺杂中，将对解决 GaN 材料的 p 型掺杂难题有很大的帮助．

[1] Liang C G, Zhang J 1999 *Chin. J. Semicond.* **20** 89(in Chinese) [梁春广、张 冀 1999 半导体学报 **20** 89]

[2] Luo Y, Guo W P, Shao J P *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2720(in Chinese) [罗 毅、郭文平、邵嘉平等 2004 物理学报 **53** 2720]

[3] Zou J, Liu C X, Zhou S M *et al* 2006 *Chin. Phys.* **15** 2706

[4] Nakamura S, Iwasa N, Senoh M, Mukai T 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 1258

[5] Xie S Y, Zheng Y D, Chen P *et al* 2001 *Res. Prog. Solid-State Electron.* **21** 204(in Chinese) [谢世勇、郑有 、陈 鹏等 2001 固体电子学研究与进展 **21** 204]

[6] Nakamura S, Mukai T, Senoh M *et al* 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L139

[7] Amano H, Kito M, Hiramatsu K, Akasaki I 1989 *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** L2112

[8] Yu C C, Chu C F, Tsai J Y *et al* 2001 *Mater. Sci. Eng.* B **82** 82

[9] Zhang Y K 2004 *Technique of Laser Machining* (Beijing: Chemical Industry Press) p167(in Chinese) [张永康 2004 激光加工技术(北京 化学工业出版社) 第 167 页]

[10] Fokumura K S, Kaneka S 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 2359

[11] Ye Y T, Li Z D, Hong Y H 1997 *Chin. J. Lasers* **24** 237(in Chinese) [叶玉堂、李忠东、洪永和 1997 中国激光 **24** 237]

[12] Cai Z H, Tian H T, Chen C 2002 *Chin. J. Quantum Electron.* **19** 467(in Chinese) [蔡志华、田洪涛、陈 朝2002 量子电子学报 **19** 467]

[13] Tian H T, Chen C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 367(in Chinese) [田洪涛、陈 朝 2003 物理学报 **52** 367]

[14] Tian H T, Chen C 2006 *Chinese Patent* ZL200310121093.5 (in Chinese) [田洪涛、陈 朝 2006 中国发明专利 ZL200310121093.5]

[15] Tian H T, Chen C 2006 *Chinese Patent* ZL200310121092.0(in Chinese) [田洪涛、陈 朝 2006 中国发明专利 ZL200310121092.0]

[16] Ozisik M N 1983 *Heat Conduction* (Beijing: Higher Education Press) p33 (in Chinese) [奥齐西克 M N 1983 热传导(中译本)(北京:高等教育出版社) 第 33 页]

[17] Liu L, Edgar J H 2002 *Mater. Sci. Eng.* R **37** 61

[18] Lu J, Ni X W, He A Z 1996 *Physics of Laser Beam Interactions with Materials* (Beijing: Mechanical Industry Press) p27 (in Chinese) [陆　建、倪晓武、贺安之 1996 激光与材料相互作用物理学(北京 机械工业出版社) 第 27 页]

[19] Strite S, Morkoç H 1992 *J. Vac. Sci. Technol.* B **10** 1237

Analytical calculation of temperature distribution and thermal deformation during doping of Zn in GaN/Al_2O_3 material induced by nanosecond pulse-width laser*

Huang Sheng-Rong†　Chen Chao

(*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen* 361005, *China*)

(Received 30 September 2006; revised manuscript received 9 January 2007)

Abstract

The process of doping of Zn into GaN induced by nanosecond pulse laser is analyzed in this paper. An analytical formula of temperature distribution in GaN material irradiated by pulsed laser is presented using one-dimensional model. The relation of surface temperature versus irradiation time and thermal deformation versus depth are obtained. The results show that the surface temperature is in proportion to the square root of irradiation time. The distributions of temperature and thermal deformation in the material are also obtained. The temperature gradiant and the thermal deformation are all highest near the surface. However, the temperature of surface increases in a saw-tooth manner when the material is irradiated continuously by pulseed laser.

Keywords: laser inducing, GaN/Al_2O_3, temperature distribution, thermal deformation

PACC: 4260, 6170T, 4430, 0420J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60476022) and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2004AA311020).

† E-mail: sammy8715@yahoo.com.cn