

溅射制备非晶氮化镓薄膜的光学性能^{*}

贾璐 谢二庆[†] 潘孝军 张振兴

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2008 年 7 月 31 日收到, 2008 年 11 月 6 日收到修改稿)

采用直流磁控溅射方法在不同的氩气-氮气(Ar-N_2)气氛中制备了非晶氮化镓(a-GaN)薄膜. X 射线衍射分析(XRD)和拉曼光谱(Raman)表明薄膜具有非晶结构. 通过椭圆偏光谱(SE)得到薄膜的折射率和厚度都随着氩气分量的增多而增大. 紫外-可见光谱(UV-Vis)的测量得到, 当氩气分量 R , 即 $\text{Ar}/(\text{Ar} + \text{N}_2)$, 为 0% 时, 薄膜的光学带隙为 3.90 eV, 比晶体 GaN(c-GaN)的较大, 这主要是由非晶结构中原子无序性造成的; 而当 R 增大时(10%—40%), 薄膜的光学带隙降低为 2.80—3.30 eV, 这可能是由于薄膜中存在未成键 Ga 原子引起的. 对吸收带尾进行了拟合, 得到在高能量和低能量范围的带尾态特征能量分别为 0.257—0.338 eV 和 1.44—1.89 eV, 表明 a-GaN 具有比 c-GaN 更宽的带尾态. 在室温光致发光(PL)谱中, 360 nm 处的发光峰来源于带间发射.

关键词: 非晶氮化镓, 溅射, 光学带隙, 带尾态

PACC: 7155F, 7840, 7865K, 8115C

1. 引言

作为一种宽带隙的直接禁带半导体材料, 氮化镓(GaN, $E_g = 3.4$ eV)及其相关材料具有发光效率高、电子漂移饱和速度高、热导率高、介电常数小、化学性质稳定等优良特点. 因此, 近年来, 在高亮度蓝光—紫外发光二极管^[1], 短波激光二极管^[2,3], 高性能的紫外探测器以及高温和高功率电子器件^[4]等方面, GaN 材料被广泛的应用, 它所具有的巨大潜力和广阔市场引起了越来越多研究者的关注. 至今, 通过晶体外延方法制备的晶体 GaN(c-GaN)^[5]仍然有许多缺陷, 而且制备成本很高, 这必将影响其作为光电材料在半导体器件中的应用. 过去, 人们主要研究如何制备完美的 GaN 单晶, 对非晶氮化镓(a-GaN)的研究则较少. 理论计算出, a-GaN 具有更大的禁带, 在禁带中央没有缺陷能级^[6,7]. 而且, a-GaN 具有某些与 c-GaN 相似的性质, 在许多领域 a-GaN 可以代替 c-GaN. 90 年代后期, 人们采用反应溅射方法(sputtering)制备了 a-GaN 薄膜^[8-13]. 通过分子束外延(molecular beam epitaxy)^[14], 金属有机化学气相沉积(MOCVD)^[15], 离子束沉积(ion-assisted

deposition)^[16]以及氢化合(hydrogenated)^[17]等方法也能得到 a-GaN 薄膜. 其中, 溅射法因其具有成本低、均一性好和能大面积成膜的优点而被广泛应用. 然而, 人们对于 a-GaN 的重要光学性质和光学参数(例如光学带隙和带尾态)的了解非常有限. 为了得到带尾态的特征能量, Nakanishi 等人采用了一个指数形式的方程对吸收谱进行了拟合^[18]; 而 Jacobson 等人则将吸收谱分为高能量和低能量部分分别进行指数拟合^[19]. 然而, 这些性质和参数会因薄膜的制备或后处理过程的不同而发生变化. 因此, 对于 a-GaN 薄膜能带结构的进一步研究非常必要.

本文采用直流磁控溅射方法在不同的氩气-氮气(Ar-N_2)气氛中制备了 a-GaN 薄膜. 对薄膜进行了 X 射线衍射分析(XRD)和拉曼光谱(Raman)测量. 通过椭圆偏光谱(SE)得到了薄膜的折射率和厚度. 由紫外-可见光谱(UV-Vis)得到薄膜的光学带隙和吸收光谱, 对吸收光谱进行了拟合, 并且测量了样品的光致发光谱(PL).

2. 实 验

实验中采用了直流磁控溅射方法. 首先, 将高

^{*} 新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-04-0975)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: xieeq@lzu.edu.cn

纯镓靶 (Ga, 99.999%) 置于直径为 5 英寸 (12.7 cm) 的不锈钢盘中, 靶与衬底的距离为 5 cm, 然后, 通入氩气 (Ar, 99.999%) 和氮气 (N₂, 99.999%) 溅射. 实验的本底真空为 3×10^{-3} Pa, 溅射压强为 4 Pa, 溅射功率为 40 W, 溅射时间为 1 h. 衬底为 Si (111) 或玻璃. 沉积前, 先将 Si 和玻璃衬底分别放入酒精和丙酮溶液中清洗, 再将 Si 衬底浸入稀释的氢氟酸溶液 (H₂O:HF (49%) = 10:1) 中 30 s, 从而将 Si 衬底表面的自然氧化层腐蚀并在衬底表面形成保护层以防止再次氧化^[20-23]. 实验过程中, 保持 Ar 和 N₂ 的总流量一定 (30 sccm). 将 Ar 流量占总流量的比定义为 R , 即 $R = \text{Ar} / (\text{Ar} + \text{N}_2)$.

XRD 由 Philips X'Pert 型 (Cu K α 源, $\lambda = 0.154056$ nm) X 射线衍射仪测量完成, 测量方式采用小角衍射以减少衬底的影响. 采用 Jobin-Yvon LabRAM HR80 型微区 Raman 光谱仪测试样品的 Raman 光谱, 激发源为 50 mW 二极管泵式固体激光器, 激发波长为 532 nm. 由 Jobin-Yvon MM-16 型椭圆偏振光谱仪测量得到样品的 SE 谱. UV-Vis 光谱是利用 TU-1901 型紫外可见分光光度计测量得到. PL 谱测量采用 SHIMADZU RF-540 型荧光光谱仪, 激发源为 15 mW 的 He-Cd 激光器, 激发波长为 325 nm.

3. 结果与讨论

图 1 所示为沉积在硅衬底上的 GaN 样品的小角 XRD 谱. 从图中, 我们可以看到在 $2\theta = 34^\circ$ 处有一个明显但展宽较大的衍射包, 它对应与纤维锌矿结构 GaN (0002) 面衍射峰. 图中, 我们没有观察到尖锐的 GaN 衍射峰, 表明样品为典型的非晶结构^[24]. 位于 $2\theta = 28.44^\circ$ 的峰则来源于衬底的 Si (111) 面.

图 2 给出了在不同气氛条件下, 沉积在 Si 衬底上 a-GaN 薄膜的 Raman 光谱. 520 cm^{-1} 附近的强 Raman 散射峰来自 Si 衬底, 为清楚起见, 我们省略了 $500-550 \text{ cm}^{-1}$ 的部分; 307 cm^{-1} 的尖锐散射峰也来自 Si 衬底. 图中, 中心位于 440 cm^{-1} (A_1, E_2), 620 cm^{-1} (LO(X)) 和 670 cm^{-1} (LO(L)) 的宽的特征谱均来自 GaN. 这与非晶 Si 和 Ge 的 Raman 光谱非常相似, 但与 c-GaN 的截然不同, 晶体 GaN 的 Raman 光谱是位于 $500-800 \text{ cm}^{-1}$ 之间的一系列尖锐的 Raman 峰^[25]. 这表明薄膜具有非晶结构, 因为在非晶系统中, 波矢将不再遵守选择定则^[16], 从而形成特征峰的宽化. 这个结果和 XRD 得到的结果一致.

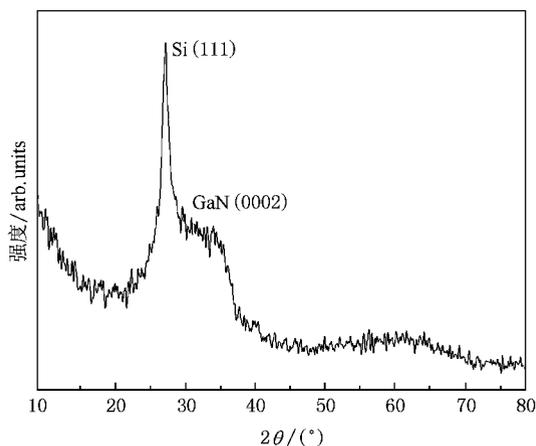


图 1 Si 衬底上 a-GaN 薄膜的小角 X 衍射图

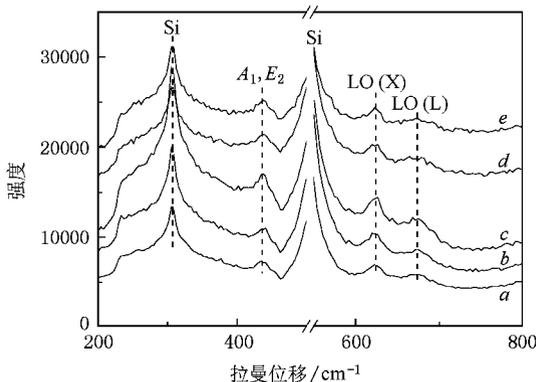


图 2 在不同气氛条件下沉积在 Si 衬底上 a-GaN 薄膜的 Raman 光谱 (曲线 a—e 的 R 分别为 0%, 10%, 20%, 30%, 40%)

通过 SE 谱的测量, 我们得到了在不同气氛条件下制备的 a-GaN 薄膜的折射率 n (如图 3 所示). 从图中可以明显地看到, 随着 R 的增大, n 增大, 这可能是因为薄膜中存在更多的未成键 Ga 原子. 我们还通过 SE 谱得到了不同气氛下薄膜的厚度 (如图 3 插图所示). 当 R 从 0% 增加到 40% 时, 薄膜厚度近似线性地从 310.6 nm 增加为 1526.1 nm, 这意味着薄膜的沉积速度也随着 Ar 分量的增多而线性地增大. 这个结果同已有的报道 (氮化物的沉积速率在一定范围内随 Ar 分压的增加而增大)^[26] 非常一致.

图 4 (a) 给出了在不同气氛下沉积在玻璃衬底上 a-GaN 薄膜的 UV-Vis 透射光谱. 可以看出, 样品在可见光范围的平均透射率都超过了 60%, 并且随着 R 的增大薄膜厚度增加, 透射率减小. 这与已有报道表明透射率会因薄膜厚度的增大而减小^[27] 的结果一致. 在大于 3.0 eV 的范围, 由于带间吸收的存在, 样品具有较低的透射率. 在样品 a, c 和 d 的透

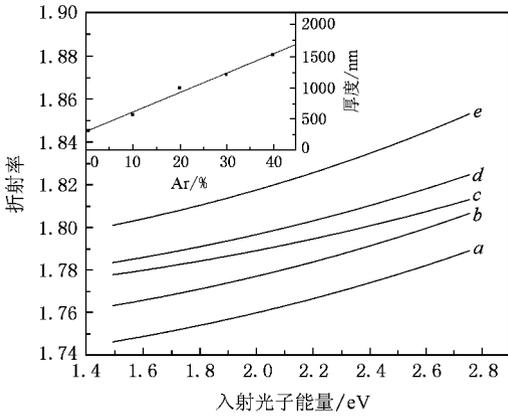


图3 由SE光谱得到在不同气氛条件下,a-GaN的折射率和薄膜厚度(插图).曲线 a ,R=0% ;b ,R=10% ;c ,R=20% ;d ,R=30% ;e ,R=40%

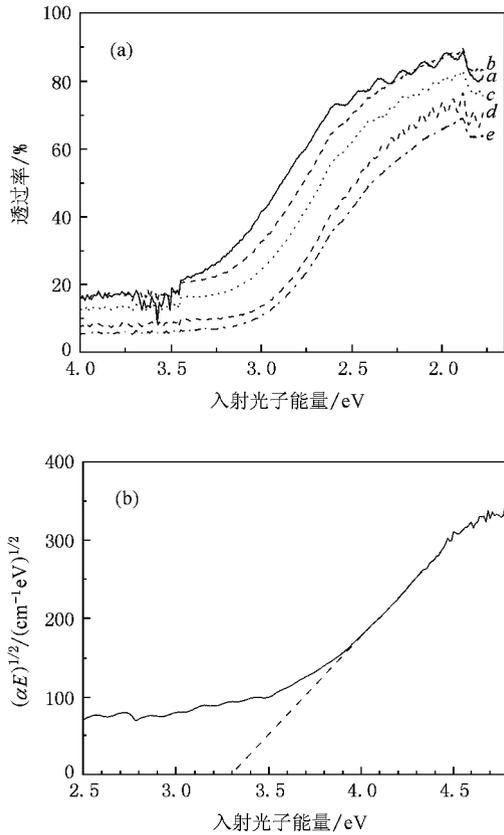


图4 (a)不同气氛条件下,沉积在玻璃上a-GaN薄膜的UV-Vis透射光谱(曲线 a ,R=0% ;b ,R=10% ;c ,R=20% ;d ,R=30% ;e ,R=40%);(b) R为10%时 $(\hbar\omega\alpha)^{1/2}$ 随入射光子能量 $\hbar\omega$ 的变化曲线

E_g),可以得到薄膜的光学带隙 E_g . 其中 $\hbar\omega$ (图中表示为 E)是入射光子的能量; α 为吸收系数; $n=2$ (非直接禁带半导体)或 $1/2$ (直接禁带半导体).将曲线线性的部分外延至光子能量轴,则可以得到 E_g 的值.通过透射谱和反射谱(文中没有给出)我们可以得到a-GaN薄膜的 $(\hbar\omega\alpha)^{1/2}$ 随入射光子能量变化的曲线(如图4(b)所示为 $R=10\%$ 的典型情形).计算得到,在不同的气氛下,带隙为2.80—3.90 eV.大于带隙宽度的能量吸收来自于带间跃迁,而小于该能量宽度区域的吸收则是由于禁带中央局域态之间的跃迁造成.当 R 为0%时,带隙为3.90 eV,远大于c-GaN的带隙3.4 eV.这是因为非晶薄膜的长程无序性使导带和价带局域态增加,从而导致吸收边的蓝移^[29].随着 R 的增加,带隙减小(如表1所示).引起这个结果的原因可能是:在较少氩气的条件下,有更多的N原子与Ga原子反应;而在氩气较多时,没有足够的N原子与Ga原子反应,非晶晶格中存在具有金属性质的Ga—Ga键,致使 E_g 下降到3.90 eV以下.

表1 在不同气氛条件下,带隙 E_g 及拟合参数 Σ 和 ΔE 的取值

样品	R/%	Tauc E_g /eV	Σ /eV	ΔE /eV
a	0	3.90	0.281	1.44
b	10	3.30	0.263	1.55
c	20	3.15	0.257	1.72
d	30	2.95	0.296	1.77
e	40	2.80	0.338	1.89

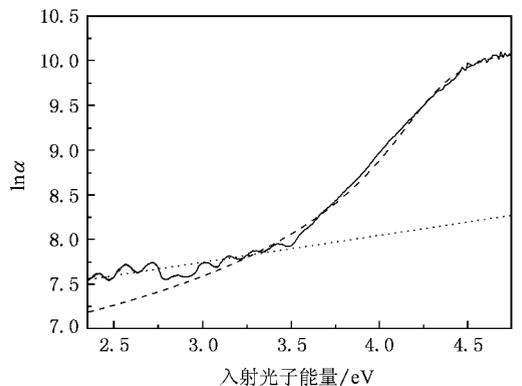


图5 当 R 为10%时,吸收系数的对数 $\ln\alpha$ 与入射光子能量 $\hbar\omega$ 之间的关系曲线(图中实线——)对应于实验结果,虚线(---)对应于(2)式的拟合曲线,点线(···)对应于(3)式的拟合曲线)

射谱中出现了干涉条纹,这可能是由于这些样品的表面更为平整.由 Tauc 公式^[28] $(\hbar\omega\alpha)^n \propto (\hbar\omega -$

如图5所示为吸收系数的对数 $\ln\alpha$ 与入射光子能量 $\hbar\omega$ 之间的关系曲线的典型情形.可以清楚地

看到,在带隙宽度以下, $\ln\alpha$ 曲线光滑且没有任何明显的吸收峰. 在入射光子能量较低的范围, $\ln\alpha$ 缓慢地增大; 而能量较高时, $\ln\alpha$ 则增大得非常快. 由于 α 与 $\ln\alpha$ 具有相似的变化趋势, 我们可以得知在低能范围, α 值也较小. 由于 α 由跃迁的初始态和终态决定:

$$\alpha \propto \sum p_{if} n_i n_f, \quad (1)$$

其中, p_{if} 是跃迁矩阵, 因此, 在低能范围内 α 值很小, 这表明 a-GaN 禁带中央的能态密度非常低. 这个结果与理论结果非常一致^[6,7].

在 a-GaN 中, 带边附近的带尾延伸到禁带中, 而带尾中的局域态则是非晶材料的基本性质. 形成这些局域态的重要原因很可能是非晶结构的无序性造成的. 我们采用下列方程^[27] 对带尾进行拟合:

$$\alpha(E) \propto \left[1 - \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{E_g - E}{\Sigma} \right] \right], \quad (2)$$

$$\alpha(E) \propto \exp \left[-\frac{E - E_0}{\Delta E} \right], \quad (3)$$

其中, 能量高于带隙宽度的部分用 (2) 式拟合. (2) 式是基于量子力学的时变微扰理论得到的, 参数 Σ 是电子跃迁过程的能量展宽. 如图 5 虚线(---)所示, 利用 (2) 式拟合的曲线在带隙附近大于带宽的部分 (>3.3 eV) 与实验曲线符合得非常好. 对于不同气氛条件下制备的 GaN 薄膜, Σ 参数拟合结果如表 1 所示, 数值在 0.257—0.338 eV 之间, 这比 Jacobson 等人报道的 c-GaN 大很多, 表明在电子跃迁过程中, 能量展宽比晶体材料的宽很多, 这是由于杂质、结构缺陷或者薄膜与衬底界面失配引起的^[19]. 能量低于带隙宽度的区域由 (3) 式拟合^[19,27]. 其中 E_0 是材料的特征常数; ΔE , 即 Urbach 带尾能量, 表示指数形式带尾的宽度或斜率. 这个能量范围的吸收来自于价带的局域态到扩展的导带之间的跃迁. 图 5 中, 点线(...) 是方程 (3) 的拟合结果, 可以非常清晰看到, Urbach 带尾是非常接近指数形式的. 表 1 给出不同氩气条件下制备的 a-GaN 薄膜在低能区域的参数 ΔE 拟合结果表明, a-GaN 中指数带尾的展宽要比 Chichibu 等^[18] 报道的 c-GaN 薄膜大很多, 这主要是由于非晶材料的无序性造成的. 另外, 当氩气增加时, 薄膜的厚度增加, 这也是引起 ΔE 增大的部分

原因^[30].

图 6 为 a-GaN 薄膜样品的室温 PL 谱. 从图中可以看到在 360 nm 处有一发光峰, 对应于 a-GaN 导带到价带之间的发射, 在可见光部分没有发光峰. 在室温下, 我们没有观测到如 MOCVD 方法生长带来的黄绿光发射^[15], 这与文献 [31] 一致, 这说明 a-GaN 没有深的带隙态, 因此, 这对于以 a-GaN 作为基体进行掺杂^[15,31] 是非常有利的.

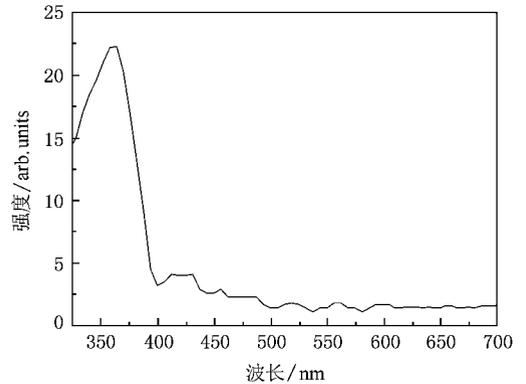


图 6 室温下 a-GaN 薄膜的 PL 谱

4. 结 论

本文采用直流溅射沉积法制备了 GaN 薄膜. XRD 结果和 Raman 光谱表明, 薄膜具有非晶结构. 通过 SE 测量得到薄膜的折射率与 c-GaN 的十分相似, 且折射率和厚度都随着氩气分量的增加而增大. 当 R 从 0% 增加至 40% 时, 薄膜厚度近似线性地从 310.6 nm 增加到 1526.1 nm, 这意味着 Ar 提高了薄膜的沉积速率. R 为 0% 时, 薄膜的带隙为 3.90 eV, 远大于 c-GaN, 这主要是由于非晶结构的长程无序性造成; 在较高的 R 条件下 (10%—40%), 带隙则变小为 2.80—3.30 eV, 这可能是由于更多过剩的未成键金属性 Ga 的存在. 在低能量范围, 吸收系数 α 值较小, 表明 a-GaN 在禁带中央的态密度非常低. 描述吸收跃迁宽度的两个特征能量参数 Σ 和 ΔE 分别为 0.281—0.338 eV 和 1.44—1.89 eV, 表明非晶薄膜的带尾比 c-GaN 更宽. 室温 PL 谱表明, 360 nm 处的发光峰来源于带间发射, 且禁带中没有深的带隙态.

- [1] Luo Y , Guo W P , Shao J P , Hu H , Han Y J , Xue S , Wang L , Sun C Z , Hao Z B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2720 (in Chinese) [罗毅、郭文平、邵嘉平等 2004 物理学报 **53** 2720]
- [2] Davis R F , Shur M S 2004 *GaN-based materials and devices : growth , fabricaton , characterizat on and performance* (World Scientific)
- [3] Pearton S J 1997 *GaN and related materials* (Florida : CRC Press)
- [4] Zolper J C , Shul R J , Baca A G , Wilson R G , Pearton S J 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2273
- [5] Wang S Q , Liu Q B , Ye H Q 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1858 (in Chinese) [王绍青、刘全补、叶恒强 1998 物理学报 **47** 1858]
- [6] Stumm P , Drabold D A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 677
- [7] Yu M , Drabold D A 1998 *Solid State Commun.* **108** 413
- [8] Hariu T , Usuba T , Adachi H , Shibata Y 1978 *Appl. Phys. Lett.* **32** 252
- [9] Yaji T , Tsukamoto H , Nakagawa Y , Ohtani F , Kobayashi S , Tsuchiya R 1996 *Inst. Phys. Conf. Ser.* **142** 911
- [10] Nonomura S , Kobayashi S , Gotoh T , Hirata S , Ohmori T , Itoh T , Nitta S , Morigaki K 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **198/200** 174
- [11] Kobayashi S , Nonomura S , Ohmori T , Abe K , Hirata S , Uno T , Gotoh T , Nitta S , Kobayashi S 1997 *Appl. Surf. Sci.* **113/114** 480
- [12] Chen H , Chen K , Drabold D A , Kordesch M E 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1117
- [13] Pan X J , Zhang Z X , Wang T , Li H , Xie E Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3786 (in Chinese) [潘孝军、张振兴、王涛、李晖、谢二庆 2008 物理学报 **57** 3786]
- [14] Kuball M , Mokhtari H , Cherns D , Lu J , Westwood D I 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 4753
- [15] Gruber J B , Zandi B , Lozykowski H J , Jadwisieniczak W M 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5127
- [16] Bitter A , Trodahl H J , Kemp N T , Markwitz A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 619
- [17] Nakamura S , Mukai T , Senoh M 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** L1998/L2001
- [18] Chichibu S , Mizutani T , Shioda T , Nakanishi H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 3440
- [19] Jacobson M A , Konstantinov O V , Nelson D K , Romanovskii S O , Hatzopoulos Z 2001 *Journal of Crystal Growth* **230** 459
- [20] Meyerson B S , Legoues F K , Nguyen T N , Haramé D L 1987 *Appl. Phys. Lett.* **50** 113
- [21] Yasaka T , Kanda K , Sawara K , Miyazaki S , Hirose M 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 3567
- [22] Miyazaki T , Adachi S 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 5471
- [23] Miyazaki T , Fujimaki T , Adachi S 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 8316
- [24] Morigaki K 1999 *Physics of amorphous semiconductors* (World Scientific , Imperial College Press)
- [25] Bungaro C , Rapcewicz K , Bernholc J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 6720
- [26] Mientus R , Ellmer K 1999 *Surf. Coat. Tech.* **116/119** 1093
- [27] Ederth J , Niklasson G A , Granqvist C G 2000 *Thin Solid Films* **365** 119
- [28] Abelès F 1972 *Optical properties of solids* (Amsterdam : North-Holland publ)
- [29] Tan S T , Chen B J , Sun X W , Fan W J , Kwok H S , Zhang X H , Chua S J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 013505
- [30] Yakuphanoglu F , Ilıcın S , Çağlar M , Çağlar Y 2007 *J. Optoelectron Adv. M.* **9** 2180
- [31] Lozykowski H J , Jadwisieniczak W M , Brown I 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 861

Optical properties of amorphous GaN films deposited by sputtering^{*}

Jia Li Xie Er-Qing[†] Pan Xiao-Jun Zhang Zhen-Xing

(Department of Physics , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

(Received 31 July 2008 ; revised manuscript received 6 November 2008)

Abstract

The amorphous GaN (a-GaN) films are deposited by direct current planar magnetron sputtering in different compositions of argon-nitrogen mixtures. X-ray diffraction patterns and the Raman spectra indicate that the films have amorphous structures. Spectroscopic ellipsometry shows that the refractive index and the film thickness increase with increasing argon content. The UV-Vis spectra indicate that the band gap of the film deposited without argon is 3.90 eV , which is much larger than that of crystalline GaN (c-GaN) , owing to the structural disorder. When the films are deposited at higher argon content , the band gap becomes much smaller (2.80—3.30 eV) , probably because of more excessive Ga in the films. The band tails extending to lower energies are modeled. Two parameters representing the energy broadening of the electronic transitions and the width or slope of the exponential tail are 0.257—0.338 eV and 1.44—1.89 eV , respectively , which are higher than that of c-GaN films , indicating that a-GaN films have wider absorption tails than the c-GaN films. Photoluminescence peak at 360 nm observed at room temperature comes from band-to-band emission.

Keywords : amorphous GaN , sputtering , absorption , band tail

PACC : 7155F , 7840 , 7865K , 8115C

^{*} Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-04-0975).

[†] Corresponding author , E-mail : xieeq@lzu.edu.cn