

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Mg 掺杂 GaN 纳米线的结构及其特性

薛成山* 张冬冬 庄惠照 黄英龙 王邹平 王 英

(山东师范大学物理与电子科学学院半导体研究所, 济南 250014)

摘要: 利用类似 Delta 掺杂技术在硅衬底上沉积 Mg:Ga₂O₃ 薄膜, 然后在 850 °C 下对薄膜进行氨化, 反应后制备出大量 Mg 掺杂 GaN 纳米线. 采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对样品进行分析. 结果表明, Mg 掺杂 GaN 纳米线具有六方纤锌矿单晶结构, 纳米线的直径在 30–50 nm 范围内, 长度为几十微米.

关键词: 氮化镓; 纳米线; 单晶; Mg 掺杂

中图分类号: O647; TN304.23

Structure and Characterization of Mg-Doped GaN Nanowires

XUE Cheng-Shan* ZHANG Dong-Dong ZHUANG Hui-Zhao

HUANG Ying-Long WANG Zou-Ping WANG Ying

(Institute of Semiconductors, College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, P. R. China)

Abstract: Large-scale Mg-doped GaN nanowires were synthesized by ammoniating Mg:Ga₂O₃ thin films at 850 °C which were deposited on the Si substrate using the resembling Delta doping method. These GaN nanowires were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The results indicated that nanowires were hexagonal wurzite GaN single crystals. The diameter of nanowires was in the range of 35–50 nm with lengths of up to several tens of micrometers.

Key Words: GaN; Nanowires; Single crystal; Mg-doped

氮化镓(GaN)是一种重要的 III-V 族直接带隙宽禁带化合物半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.39 eV, 在常温常压下的稳定相是六方纤锌矿结构. 因其具有高的发光效率、高的电子漂移饱和速度、高的热导率、耐高温和抗辐射等特点, 被广泛地用来制作各种高亮度蓝、绿光发光二极管、蓝色激光器和紫外探测器, 同时又适于制作抗辐射、高频、高温和高密度集成的电子器件^[1–4]. 随着这类器件的发展, 为了更好地实现其光电子特性, 适当的掺杂是非常有必要的. 迄今为止, 人们已经采用了很多种掺杂方法和掺杂剂来制备掺杂 GaN 的一维纳米结构, 如 Hg 掺

杂 GaN 纳米线的紫外发光特性^[5]、GaN 纳米线的浅掺杂能级^[6]、Mn 掺杂 GaN 纳米线的磁特性研究^[7]、Al 掺杂 GaN 纳米线的合成及其 PL (photoluminescence) 特性^[8]等. 我们选择金属 Mg 作为 GaN 纳米线的掺杂剂是因为 Mg 的离子半径(0.065 nm)略大于 Ga 的离子半径(0.062 nm), Mg 被认为是 p 型掺杂 GaN 的最佳掺杂剂. 本文采用类似 Delta 掺杂技术在硅衬底上沉积 Mg:Ga₂O₃ 薄膜, 然后在 850 °C 下对薄膜进行氨化, 反应后制备出大量 Mg 掺杂 GaN 纳米线.

1 实验

Received: July 17, 2008; Revised: September 16, 2008; Published on Web: November 13, 2008.

*Corresponding author. Email: xuechengshan@sdu.edu.cn; Tel: +86531-86182624; Fax: +86531-86180017.

国家自然科学基金(90201025, 90301002)资助项目

首先,采用JCK-500A型射频磁控溅射仪制备Mg:Ga₂O₃薄膜.溅射用靶是纯度为99.99%的Mg热压靶和纯度为99.999%的Ga₂O₃烧结靶,其分别采用直流溅射(DC)和射频磁控(RF)溅射.靶基距为80 mm,系统的背景真空度为 9×10^{-4} Pa,工作时通高纯Ar(99.999%),分压为1.5 Pa.在此过程中,采用了类似Delta掺杂方法.图1为Mg:Ga₂O₃薄膜的生长模型示意图.整个过程包含25个循环,Mg:Ga₂O₃薄膜总的溅射厚度为600 nm左右,溅射总时间为100 min.单个循环过程如下:先生长20 nm的非故意掺杂Ga₂O₃(简称为un-Ga₂O₃),保持工作气压不变,同时停止溅射Ga₂O₃,如此保持一段时间(5 s)再开始溅射Mg,2 s.最后,将溅射好的Mg:Ga₂O₃薄膜样品放入管式炉的恒温区进行氨化.氨化温度和氨化时间分别为850 °C和25 min.氨化反应后,样品呈白色绒状物.

采用X射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max2rB, Cu K_α)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM, Philip TECNA 120)和傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Tensor27)分别对Mg掺杂GaN样品的结构和组分进行了分析,并对样品的表面形貌用扫描电镜(SEM, HitachS570)进行观察.

2 结果与讨论

图2为Mg掺杂GaN样品表面形貌的SEM照片.图2(a)是样品的低倍SEM图片,整个样品表面全部被高密度的纳米线所覆盖,纳米线相互无序地交叉在一起,平铺或斜铺在衬底表面.大多数纳米线沿着平行于衬底的方向生长,其表面粗糙不光滑.通过对高倍放大图像的观察(如图2(b)),发现大部分纳米线长度超过10 μm,直径在30–50 nm范围内,具有较高的纵横比.表明在该条件下得到了较高质量的Mg掺杂GaN纳米线.

Mg掺杂GaN样品的XRD图谱见图3.在2θ为32.1°、34.2°和36.4°处的衍射峰,分别对应六方纤锌矿GaN单晶的(100)、(002)和(101)面^[9].在图中没有

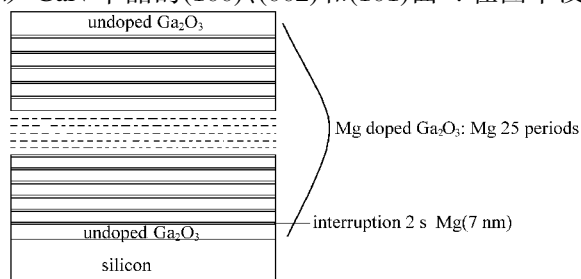


图1 Mg:Ga₂O₃薄膜的生长模型
Fig.1 The growth sketch of Mg:Ga₂O₃ thin film

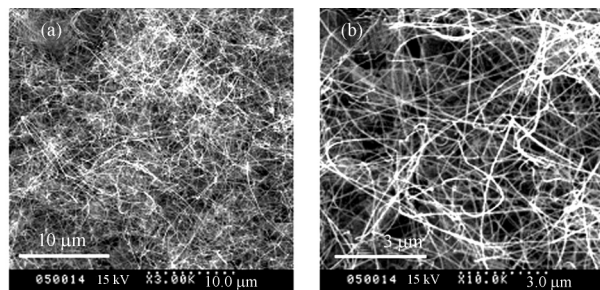


图2 Mg掺杂GaN纳米线的扫描电镜图
Fig.2 SEM images of Mg-doped GaN nanowires

发现Ga₂O₃、Mg或MgO的衍射峰,从而表明没有Mg或者MgO覆盖在GaN纳米线的表面.同时,Mg掺杂GaN纳米线的衍射峰相比未掺杂GaN纳米线发生了很小的蓝移.未掺杂和Mg掺杂GaN纳米线的(100)晶面间距分别是0.2757和0.2789 nm.这个结果与Han等人^[10]研究Mn掺杂GaN的结果相似.

我们进一步研究了Mg掺杂GaN纳米线的内部结构信息如图4.图4(a)为单根GaN纳米线的TEM图,直径为35 nm,但表面粗糙.可能因为纳米线在富氮条件下生长,以及Mg的掺杂影响了生长过程中Ga的质量运输,从而导致了粗糙表面GaN纳米线的生成^[11].图中插图为该纳米线的选区电子衍射(SAED)图像,与六方GaN[1213]的衍射一致,进一步说明该纳米线为六方纤锌矿结构的GaN单晶相,与前述结果一致.其HRTEM晶格图像如图4(b)所示,该纳米线的位错和缺陷很少,晶格边缘清晰而规则,说明纳米线为高度结晶的单晶体.这可能是因为Mg的掺杂,使GaN的晶格常数发生了细微的变化.该纳米线的生长方向沿着轴向,为[100]晶向.图4(c)为该纳米线的EDX分析图.从图中可知,该纳米线的成分组成约47%(原子分数,下同)的Ga,约48.5%的N,以及约3%的Mg.

图5为Mg掺杂GaN纳米线的FTIR图谱.图

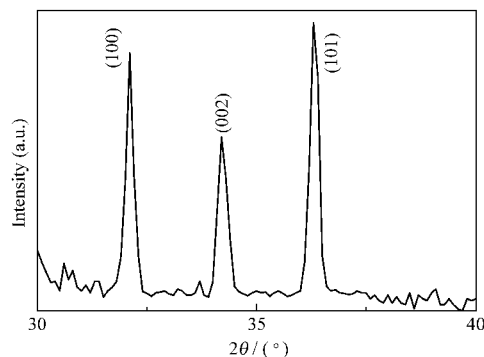


图3 Mg掺杂GaN样品的X射线衍射图谱
Fig.3 XRD pattern of the Mg-doped GaN sample

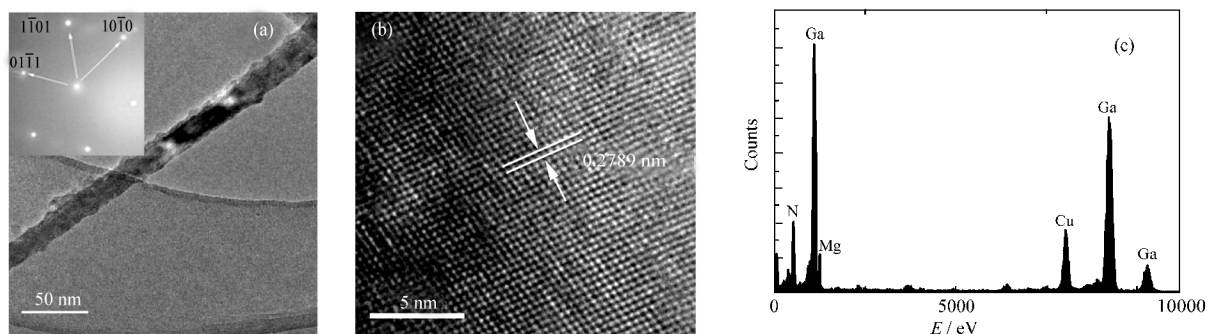


图 4 Mg 掺杂 GaN 纳米线的 TEM (a)、HRTEM (b) 图像和 EDX 位置 (c) 分析

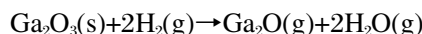
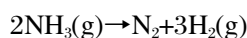
Fig.4 TEM (a), HRTEM (b) images and EDX pattern (c) of Mg-doped GaN nanowires

Inset in (a) is select area electronic diffraction (SAED) image

中存在 3 个明显的吸收带, 分别位于 565 cm^{-1} (带 1), 609 cm^{-1} (带 2) 和 1103 cm^{-1} (带 3). 根据文献[9,12], 带 1 对应于六方 GaN 晶体中 Ga—N 键的伸缩振动[E₁(TO)模式], 吸收带 2 和 3 与衬底有关. 带 2 是硅晶格中替位碳的振动吸收带^[13,14], 带 3 对应 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动吸收^[15], 是由于硅衬底表面在样品生长或测试过程中被氧化所致.

基于上述的观察和分析, 我们可以简述其生长过程: 在氮化过程中, 当温度超过 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, Ga_2O_3 开始分解为 Ga_2O 和 Ga, NH_3 分子也逐步分解为 NH_2 、 NH 和 N, Ga_2O 与 NH_3 反应生成 GaN, N 原子和 Ga 原子直接反应也生成 GaN. 这些 GaN 分子扩散、凝聚, 并与其他 GaN 分子聚集形成 GaN 微晶. 随着氮化时间的延长, 微小的 GaN 晶体逐步长大, 从而成为一维 GaN 纳米结构. 同时, 由于实现 Mg 掺杂的难点在于 GaN 材料的生长温度是 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 而 Mg 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时就已经开始挥发了. 因此它们很难得到一个合适的交叉温度. 我们则选择类似 Delta 掺杂方法, Ga 原子和 Mg 原子层层相隔, 使得在生长过程中 Mg 原子有更多的机会注入 GaN 单晶中. 虽然无法避免 Mg 的挥发, 但还是有效地实现

了 GaN 纳米线的 Mg 掺杂. 相关化学反应式如下:



3 结论

采用类似 Delta 掺杂方法在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时成功合成了 Mg 掺杂 GaN 单晶纳米线. SEM 和 TEM 的结果表明, 制备的 GaN 纳米线表面粗糙, 直径约为 35 nm , 长度可达几十微米. XRD、FTIR 和 SAED 的结果说明, 纳米线为六方纤锌矿结构的 GaN 单晶体. EDX 分析表明, GaN 纳米线中含有约 3% (原子分数) 的 Mg.

References

- 1 Fasol, G. *Science*, **1996**, **272**: 1751
- 2 Nakamura, S. *Science*, **1998**, **281**: 956
- 3 Brown, S. A.; Reeves, R. J.; Haase, C. S. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**: 3285
- 4 Nam, T. H.; Kim, J. H.; Kim, T. Y. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2002**, **21**: 1851
- 5 Zhou, S. M. *Phys. E*, **2006**, **33**: 394
- 6 Wang, Q.; Sun, Q.; Jena, P. *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, **95**: 167202
- 7 Han, S. E.; Oh, H.; Kim, J. J.; Seong, H. K.; Choi, H. J. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **87**: 062102
- 8 Zhou, S. M. *Physical Letters A*, **2006**, **357**: 374
- 9 Dong, Z. H.; Xue, C. S.; Zhuang, H. Z. *Phys. E*, **2005**, **27**: 32
- 10 Han, D. S.; Park, J.; Rhie, K. W.; Kim, S.; Chang, J. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **86**: 032506
- 11 Cai, X. M.; Djurišić, A. B.; Xie, M. H.; Chiu, C. S.; Gwo, S. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **87**: 183103
- 12 Boo, J. H.; Rohr, C.; Ho, W. *J. Cryst. Growth*, **1998**, **189/190**: 439
- 13 Sun, Y.; Miyasato, T.; Wigmore, J. K. *J. Appl. Phys.*, **1999**, **85**: 3377
- 14 Melendez, L. M.; Menendez, J.; Kramer, K. M. *J. Appl. Phys.*, **1997**, **82**: 4246
- 15 Meng, G. W.; Zhang, L. D.; Qin, Y. *Nanostruct. Mater.*, **1999**, **12**: 1003

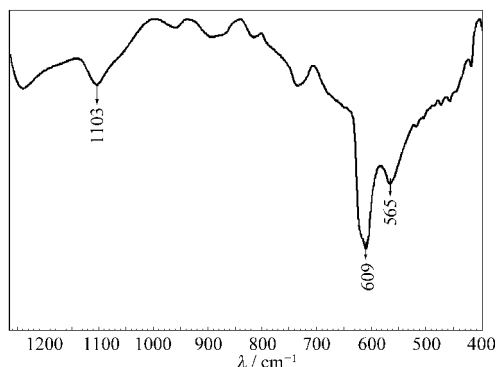


图 5 Mg 掺杂 GaN 纳米线的傅里叶红外吸收光谱图

Fig.5 The FTIR spectra of Mg-doped GaN nanowires