

蓝色发光 GaN 纳米晶和晶体的 XAFS 研究*

张新夷 李忠瑞 闫文胜 王晓光 韦世强

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽, 合肥, 230029)

陆坤权

(中国科学院物理研究所, 北京, 100083)

摘要 利用 XAFS(X-射线吸收精细结构)方法研究六方的纳米晶和晶体 GaN 在 78K 和 300K 温度下 Ga 原子的局域配位环境结构. 对于第一近邻 Ga-N 配位, 纳米晶 GaN 的平均键长 R 、配位数 N 、热无序度 σ_1 和结构无序度 σ_s 与晶体 GaN 的相近, 分别为 0.194nm, 4.0, 0.0052nm, 0.0007nm; 当温度从 78K 增加到 300K, GaN 样品中 Ga-N 配位的 σ_1 增加不多, 小于 0.0005nm, 表明第一近邻 Ga-N 配位的共价键作用力较强, 几乎不受温度和晶体状态的影响. 对于第二近邻 Ga-Ga 配位, R 为 0.318nm, 纳米晶 GaN 的 σ_3 (0.0057nm)比晶体 GaN 的(0.001nm)大 0.0047nm; 在 78K 和 300K 时, 纳米晶 GaN 样品的 Ga-Ga 配位的 σ_1 分别为 0.0053nm 和 0.0085nm, 这一结果表明 Ga-Ga 配位的 σ_1 受温度变化产生很大影响. 纳米晶 GaN 中 Ga 原子的局域配位环境与晶体 GaN 的差别主要表现在第二近邻 Ga-Ga 配位的 σ_3 相对较大, 可能是由于纳米晶 GaN 内部缺陷及存在较多的表现不饱和配位原子所致.

关键词 XAFS, 蓝色发光 GaN 材料, 局域结构.

XAFS STUDIES ON LOCAL STRUCTURES OF NANOCRYSTALLINE AND CRYSTALLINE GaN*

ZHANG Xin-Yi LI Zhong-Rui YAN Wen-Sheng WANG Xiao-Guang WEI Shi-Qiang

(National Synchrotron Radiation Laboratory, Univ. of Sci. and Tech. of China, Hefei, Anhui 230029, China)

LU Kun-Quan

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100083, China)

Abstract X-ray absorption fine structure (XAFS) was used to investigate the local structures around Ga atoms in the hexagonal nanocrystalline and crystalline GaN under 78K and 300K. For the first nearest-neighbor coordination of Ga-N, the average bond length R , coordination N , thermal disorder σ_1 and structural disorder σ_s of nanocrystalline GaN are similar to those of crystalline GaN, which are 0.194nm, 4.0, 0.0052nm and 0.0007nm, respectively. When the temperature is elevated from 78K to 300K, the σ_1 in GaN samples increases by lower than 0.0005nm. It indicates that the Ga-N covalent bond is much stronger, and is nearly independent of temperature and crystalline state. For the second nearest-neighbor Ga-Ga coordination, the R values of the samples are about 0.318nm; the σ_3 (0.0057nm) of nanocrystalline GaN is 0.0047nm larger than that of crystalline GaN (0.001nm); the σ_1 of Ga-Ga coordination in nanocrystalline GaN are 0.0053nm, 0.0085nm for the temperature of 78K and 300K, respectively. This shows that the σ_1 of Ga-Ga coordination is greatly affected by the temperature. The major difference of local structure around Ga atoms between nanocrystalline GaN and crystalline GaN is shown by the relatively large σ_3 of the Ga-Ga second nearest-neighbor shell in nanocrystalline GaN. The reason may be explained by that there exist larger defects and unsaturated surface atoms in nanocrystalline GaN.

Key words XAFS, GaN material, local structures.

* 国家自然科学基金(编号 19604011)和中国科学院“百人计划”基金资助项目

稿件收到日期 2000-08-14, 修改稿收到日期 2000-11-02

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 19604011) and by the “100-People Plan” of Chinese Academy of Sciences

Received 2000-08-14, revised 2000-11-02

引言

GaN 基材料因具有较宽的直接能带间隙(2~6eV)及高击穿场强等优点,近年来已成为当今最受重视的 III-V 族化合物半导体材料之一^[1,2]. 尤其是 GaN 已被用来制造全色显示的高亮度蓝绿光发光二极管和高密度信息存储元件^[3,4],以及 GaN 基的场效应管和晶体管等电子设备在高操作温度(高达 600K 以上)、高功率、高频微电子领域已取得了重要的应用^[5],并且持续工作寿命超过 10000 小时的 In-GaN 多重量子阱激光器已进入商品化生产^[6]. 纳米 GaN 因具有尺寸相关的光电性质,是未来纳米半导体器件的重要材料,也开始引起科技界的关注^[7]. 为了进一步提高 GaN 基半导体器件的性能并达到更高的要求,深入了解 GaN 材料的局域环境结构相当重要. 目前,对 GaN 材料的微观结构及其晶体中存在的缺陷对器件性能的影响也不甚清楚. 本文利用同步辐射 XAFS(X-射线吸收精细结构)技术研究纳米晶和晶体的六方 GaN 材料在低温和室温下的结构特点,这对指导合成高质量的 GaN 半导体材料具有重要意义.

1 实验部分

纳米晶 GaN 样品是通过将金属 Ga(9.999%)、NH₄Cl(99.9%)和液态氨放入铂线不锈钢高压釜中在 623K 反应 120h 制得^[7],TEM 观测到的颗粒度为 5~25nm,平均尺寸为 12nm. GaN 晶体粉末是由放在石英小舟中纯度为 99.999%的 Ga 和流动的高纯 NH₃ 气体在 1300K 反应 6h 制得.

纳米晶和晶体 GaN 样品的 Ga K 吸收边 XAFS

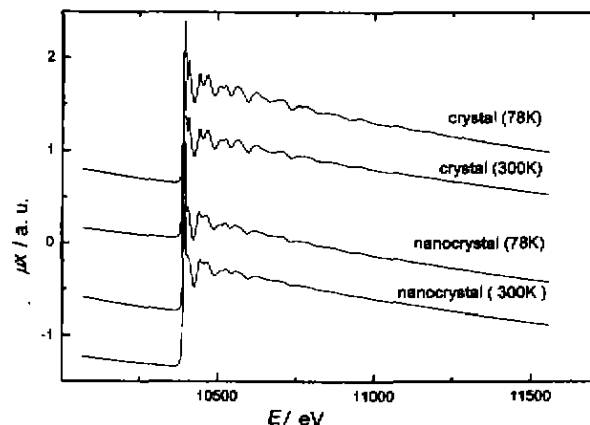


图1 GaN 样品 K 吸收边的 XAFS 谱
Fig.1 X-ray absorption fine spectra of Ga
K-edge for GaN samples

谱在合肥国家同步辐射实验室(NSRL)的 U7C 光束线 XAFS 实验站及北京国家同步辐射实验室(BSRF)的 4WB1 光束线 XAFS 实验站上室温测量,NSRL 的储存环电子能量和最大电流强度分别为 0.8GeV 和 160mA,BSRF 储存环电子能量和平均电流强度分别为 2.2GeV 和 80mA,单色仪为 Si(111)平面双晶,光子能量分辨率约为 3eV,通过偏转 Si(111)双晶降低 30%的光强达到最佳的消除高次谐波的干扰,探测器采用充入 Ar/N₂ 流动混合气的电离室,透射法收集数据,数据处理采用中国科技大学万小红和韦世强编写的 USTCXAFS1.0 程序^[8],XAFS 吸收谱经背景扣除、快速傅里叶变换和傅里叶滤波分离出单一配位壳层的 EXAFS(扩展 X 射线吸收精细结构)信号,再利用非线性最小二乘法拟合结构参数.在拟合 Ga 的周围原子配位结构参数时,利用 FEFF7 软件包计算获得 GaN 晶体的理论散射幅度和相移函数^[9].

2 结果与讨论

纳米晶和晶态 GaN 的 Ga 的 K 吸收边 XAFS 谱如图 1 所示. GaN 晶体中 Ga 的 K 吸收边至边后 300eV 的区间内出现 8 个较强的振荡峰. 纳米晶 GaN 的 Ga 边吸收谱与 GaN 晶体有相似的振荡形状,但强度有所降低,尤其是吸收边后高能量区的振荡幅度降低更为显著. 与低温样品的 EXAFS 信号相比,室温下纳米晶和晶体 GaN 的振荡峰强度均明显减弱,这一结果表明 300K 温度下 GaN 样品中 Ga 原子周围配位原子的无序度较 78K 温度下 GaN 样品的要大.

EXAFS 函数 $\chi(k)$ 为 X 射线吸收边高能侧的振

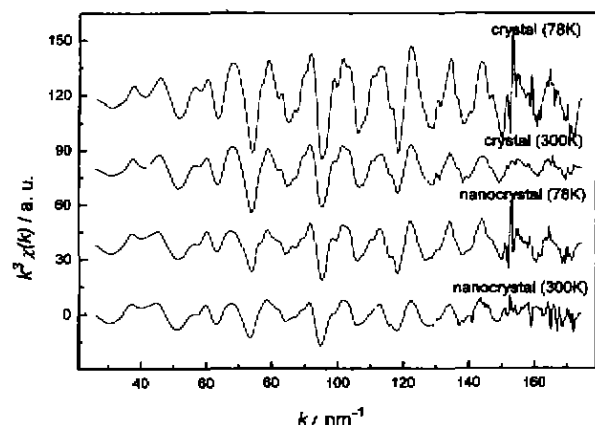


图2 GaN 样品的 $k^3\chi(k)$ 对 k 的函数谱图
Fig.2 EXAFS function $k^3\chi(k)$ vs. k
for GaN samples

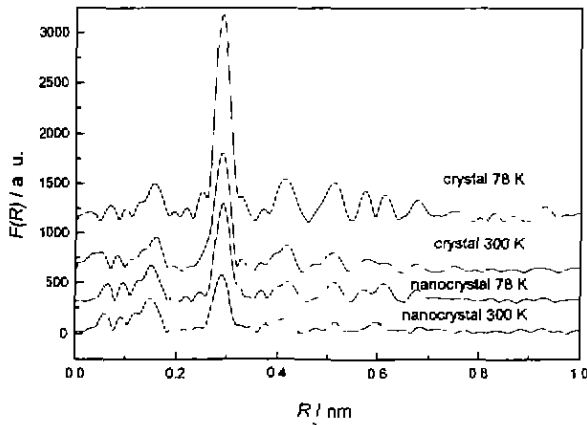


图3 GaN 样品的径向分布函数谱图
Fig. 3 Radial distribution function of GaN samples

荡部分。图2给出了样品的EXAFS函数 $k^3\chi(k)$ 对 k 的曲线,从图中可以更清楚地看出,与晶体GaN样品相比纳米GaN样品的振荡幅度降低非常显著,尤其是在 k 大于 100nm^{-1} 区间差异更为明显。这一结果表明纳米晶GaN中的Ga原子周围配位环境的无序度要远大于晶体GaN。

GaN样品的EXAFS函数 $k^3\chi(k)$ 经快速傅里叶变换后获得如图3的径向分布函数图(RDF)。在0.16nm和0.29nm左右出现的两个较强的配位峰分别对应于Ga-N第一配位和Ga-Ga第二配位壳层,同时在0.4~0.7nm区间出现多个高壳层配位峰。对于两个样品及在不同测量温度的结果表明,第一配位Ga-N壳层的振幅峰强度相近,但是第二配位Ga-Ga壳层的振幅峰强度受温度和晶体存在状态影响很大,纳米晶GaN(300K)及(78K)和晶体GaN(300K)及(78K)样品的振幅强度分别为576、987、1210和2071。与晶体GaN的RDF相比,纳米晶GaN的配位峰强降低了2倍左右,这表明纳米晶GaN样品中Ga的配位环境与晶体GaN的相比有

明显的差别。

为了提高拟合计算的精度和定量地获得Ga原子周围的配位结构参数,对图3中Ga-N和Ga-Ga配位峰分别取Hanning窗后,再经快速傅里叶反变换到 k 空间,得到Ga-N和Ga-Ga壳层的EXAFS振荡信号。为便于研究温度对无序度的影响,将无序度分为热无序度 σ_T 和结构无序度 σ_S 组成,我们假设原子配位分布函数为模型相关的结构模型来计算其结构参数^[13],配位分布函数 $g(R)$ 为高斯函数 P_G 和指数函数 P_E 的直积,

$$g(R) = P_G \wedge P_E$$

$$P_E = \begin{cases} (1/2\sigma_s)(R - R_0) \exp[-(R - R_0)/\sigma_s], & R \geq R_0 \\ 0, & R < R_0 \end{cases}$$

在以上分布函数中, R_0 为中心原子到最近邻原子的距离, σ_T 和 σ_S 分别为热无序和结构无序因子,平均距离为 $R_0 + \sigma_s$,EXAFS表达式变为

$$\chi(k) = \frac{Nf(k)S_0^2(k)}{kR^2(1 + 4k^2\sigma_s^2)^{-3/2}} \exp(-2\sigma_T^2 k^2) \exp\left[-\frac{2R}{\lambda(k)}\right] \sin[2kR + \delta(k) - \arctan(2k\sigma_s)]$$

这里, k 为光电子波矢, N 为配位数, $f(\pi,k)$ 为振幅函数, $\lambda(k)$ 为非弹性散射的平均自由程, $\delta(k)$ 为相移函数, S_0 为振幅衰减因子, σ_T 为热无序度。利用上述公式进行结构参数拟合,获得表1的结构参数,其中配位距离 R 的误差范围为 $\pm 0.001\text{nm}$,配位数的误差范围为 ± 0.5 , σ_T 和 σ_S 的误差范围为 $\pm 0.0005\text{nm}$ 。

GaN晶体空间结构有立方和六方两种,XRD结果表明本文制备的样品均为六方晶系^[7],六方GaN晶体为wurtzite结构^[1],属于P63mc空间群,Ga的第一近邻配位有4个N原子,其共价键长 $R = 0.194\text{nm}$,第二近邻配位有12个Ga原子,其键长 R

表1 GaN样品结构参数的XAFS结果

Table 1 Structure parameters obtained from XAFS data of GaN samples

Sample	Pair	R/nm	N	σ_T/nm	σ_S/nm
Crystal, 78K	Ga-N	0.194	4.0	0.0047	0.0005
	Ga-Ga	0.318	12.0	0.0051	0.0008
Crystal, 300K	Ga-N	0.194	4.1	0.0050	0.0005
	Ga-Ga	0.318	12.1	0.0080	0.0010
Nanocrystal, 78K	Ga-N	0.194	4.2	0.0051	0.0007
	Ga-Ga	0.318	10.5	0.0053	0.0055
Nanocrystal, 300K	Ga-N	0.193	4.3	0.0052	0.0007
	Ga-Ga	0.319	10.3	0.0085	0.0057

=0.318nm.

表 1 的 XAFS 结果表明,晶体 GaN 的 Ga-N 和 Ga-Ga 配位的键长和配位数等结构参数与文献[11] 的相同.由图 3 可以看出,在 78 和 300K 温度下,纳米晶和晶体 GaN 的径向分布函数的 Ga-N 配位峰强度相近且位置相同,说明温度及晶体的存在状态对 Ga-N 第一近邻配位的热无序度和结构无序度的影响不大;但是对 Ga-Ga 第二近邻配位,纳米晶 GaN 样品的振幅峰强度较相应温度的晶体 GaN 的振幅峰强度减小 1 倍左右,纳米晶和晶体 GaN 样品中 Ga 原子局域环境结构的差别已表现在 Ga-Ga 第二近邻配位壳层上.从表 1 的结构参数结果还可以看到,晶体 GaN 样品的 Ga-Ga 第二近邻配位在 78 和 300K 时的热无序度 σ_T 有较大的增加,分别为 0.005nm 和 0.007nm. Katsikini 在利用 XAFS 研究 GaN 晶体薄膜的结构时^[2],也发现在 100K 和 300K 温度下,Ga-Ga 第二近邻配位的无序度 σ 分别为 0.0052nm 和 0.0073nm.他们这一结果与表 1 中晶体 GaN 的 Ga-Ga 第二近邻配位的无序度 σ 基本相同.纳米晶 GaN(78K)和 GaN(300K)样品中 Ga-Ga 第二近邻配位的热无序度与相应晶体 GaN 相近,小于 0.0005nm;可是纳米晶 GaN(78K)样品中 Ga-Ga 第二近邻配位的结构无序度 σ_s 为 0.0005 nm,比晶体 GaN(78K)样品中 Ga-Ga 第二近邻配位的结构无序度 σ_s (0.0008nm)大 0.0047 nm. HRTEM 和 Archimedes 密度测定均发现纳米晶 GaN 中有少量微孔存在^[7].

以上结果说明纳米晶 GaN 与晶体 GaN 中 Ga 原子的局域配位环境的差别主要是:Ga-Ga 第二近邻配位壳层的结构无序度 σ_s 较大,这可能是由于纳米晶 GaN 内部缺陷及存在较多的表面不饱和配位原子所导致.GaN 样品中:Ga-N 第一近邻配位的共价键相互作用力很强,其热无序度 σ_T 和结构无序度 σ_s 几乎不受温度和晶体状态的影响;Ga-Ga 第二

近邻配位原子间的相互作用力较弱,其热无序度 σ_T 和结构无序度 σ_s 受温度和晶体状态的影响较大.

REFERENCES

- [1]Ho W Y, Surya C, Tong K Y, *et al.* Characterization of flicker noise in GaN-based MODFETs at low drain bias, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1999, **46**: 1099—1104
- [2]Klein P B, Freitas J A, Binari S C, *et al.* Observation of deep traps responsible for current collapse in GaN metal-semiconductor field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 4016—4018
- [3]Nakamura S. Blue-green light-emitting-diodes and violet laser-diodes, *Mater. Res. Bull.*, 1997, **22**(2): 29—35
- [4]Shur M S, Khan M A. GaN/Algan heterostructure devices-photodetectors and field-effect transistors, *Mater. Res. Bull.*, 1997, **22**(2): 44—48
- [5]Yoshida S, Suzuki J. Characterization of a GaN bipolar junction transistor after operation at 300K for over 300H, *Appl. Phys.*, 1999, **85**: 7931—7936
- [6]Nakamura S, Senoh M, Nagabama S, *et al.* Continuous-wave operation of Ingan/GaN/Algan-based laser-diodes grown on GaN substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 2014—2017
- [7]Chen X L, Cao Y G, Lan Y C, *et al.* Synthesis and structure of nanocrystal-assembled bulk GaN, *J. Cryst. Growth*, 2000, **209**: 208—212
- [8]WAN Xiao-Hong, WEI Shi-Qiang. USTCXAFS 1.0 Software Package (万小红,韦世强.中国科学技术大学 XAFS 1.0 软件包), May, 1999
- [9]Rehr J J, Zabinsky S I, Albers R C. High-order multiple scattering calculations of X-ray-absorption fine structure, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**: 3397—3400
- [10]Wu L W, Wei S Q, Wang B, *et al.* Interlayer microstructure of sputtered Mo/Si multilayers, *J. Phys. CM*, 1997, **9**: 3521—3128
- [11]Wells A F. *Structural Inorganic Chemistry*. London: Oxford University Press, 1975, **1012**
- [12]Katsikini M, Rossner H, Fieber-Erdmann M, *et al.* Gallium K-edge EXAFS measurements on cubic and hexagonal GaN, *J. Synchrotron Rad.*, 1999, **6**: 561—563