



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101748382 B

(45) 授权公告日 2012.01.11

(21) 申请号 201010017135.0

(22) 申请日 2010.01.08

(73) 专利权人 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

地址 215125 江苏省苏州市工业园区若水路398号

(72) 发明人 曾雄辉 徐科 王建峰 任国强 黄凯 包峰 张锦平

(74) 专利代理机构 南京苏科专利代理有限公司 32102

代理人 陈忠辉

(51) Int. Cl.

C23C 16/34 (2006.01)

C23C 16/448 (2006.01)

C23C 16/52 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1316783 A, 2001.10.10, 全文.

高昆等.“等离子体辅助脉冲激光沉积和原位掺杂方法制备稀土掺杂 GaN 薄膜”.《真空科学与技术学报》.2009,第29卷(第2期),第155-159页.

王质武等.“稀土掺杂氮化镓的发光机理-制备方法及其电致发光器件的应用”.《功能材料》.2007,第38卷第21-24页.

卢佃清等.“HVPE 外延 GaN 膜中黄带的光致发光激发谱研究”.《物理实验》.2004,第24卷(第6期),第19-22页.

审查员 张宇园

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

分子束外延生长 GaN 基发光晶体膜的方法

(57) 摘要

本发明揭示了一种分子束外延生长 GaN 基发光晶体膜的方法,在生长过程中掺杂稀土离子,取代部分 Ga³⁺的晶格格位,其特征在于:在所述 GaN 晶体膜的原料配方中按比例掺入 III 族元素硼或铝,在生长过程中所述 III 族元素硼或铝以三价离子的形式进入 GaN 晶格,调配稀土离子和 Ga³⁺之间的离子半径差;所述原料配方摩尔比例为:Ga : Re : A = (1-x-y) : x : y,其中 Re 表示稀土金属, A 表示 III 族元素硼或铝,0.1% ≤ x ≤ 10.0%, 0.1x ≤ y ≤ x。本发明由于采用了 III 族元素硼或铝和稀土金属按一定配比进行共掺,从而能在很大程度上改善因为 Re³⁺和 Ga³⁺之间较大的半径失配而造成的 GaN 晶体膜晶格畸变,从而提高 GaN 晶体膜的发光性能。

CN 101748382 B

1. 分子束外延生长 GaN 基发光晶体膜的方法, 在生长过程中掺杂稀土离子, 取代部分 Ga^{3+} 的晶格格位, 其特征在于: 在所述 GaN 晶体膜的原料配方中按比例掺入 III 族元素硼或铝, 在生长过程中所述 III 族元素硼或铝以三价离子的形式进入 GaN 晶格, 调配稀土离子和 Ga^{3+} 之间的离子半径差; 所述原料配方摩尔比例为: $\text{Ga} : \text{Re} : \text{A} = (1-x-y) : x : y$, 其中 Re 表示稀土金属, A 表示 III 族元素硼或铝, $0.1\% \leq x \leq 10.0\%$, $0.1x \leq y \leq x$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的分子束外延生长 GaN 基发光晶体膜的方法, 其特征在于: 所述稀土金属包括铈 Ce、镨 Pr、钕 Nd、钷 Pm、钐 Sm、铕 Eu、钆 Gd、铽 Tb、镝 Dy、钬 Ho、铒 Er、铥 Tm、镱 Yb、镱 Lu 中任意一种或多种混用。

3. 分子束外延生长 GaN 基发光晶体膜的方法, 其特征在于包括步骤:

I、按摩尔比 $\text{Ga} : \text{Re} : \text{A} = (1-x-y) : x : y$, $0.1\% \leq x \leq 10.0\%$, $0.1x \leq y \leq x$ 称量原料 Ga、Re 和 A, 分别放置于装置中的各蒸发池内, 其中 A 表示 III 族元素硼或铝;

II、将 GaN 基衬底置于分子束外延腔室中, 抽真空并对 GaN 基衬底进行热处理, 保持温度在 $550^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$;

III、调控各蒸发池温度, 使各原料元素按比例蒸发, 控制生长速率在 $0.5-1 \mu\text{m/h}$; 并通过射频等离子体产生原子氮;

IV、自然冷却衬底和各蒸发池, 再将分子束外延腔室放空, 即得稀土离子和 B^{3+} 或 Al^{3+} 共掺的 GaN 晶体膜。

4. 根据权利要求 3 所述的分子束外延生长 GaN 基发光晶体膜的方法, 其特征在于: 步骤 III 中 Ga 蒸发池温度控制在 $850^\circ\text{C} - 945^\circ\text{C}$, Re 蒸发池温度控制在 $500^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$, III 族元素硼或铝的蒸发池温度控制在 $800^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求 3 所述的分子束外延生长 GaN 基发光晶体膜的方法, 其特征在于: 步骤 II 中所述 GaN 基衬底包括生长有 GaN 膜的硅、生长有 GaN 膜的蓝宝石或 GaN 块体中任意一种。

分子束外延生长 GaN 基发光晶体膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 GaN 膜材料的生长方法,尤其涉及一种 MBE 生长掺稀土离子的 GaN 晶体膜的方法。

背景技术

[0002] 第三代半导体材料 GaN 及其相关器件由于在光显示、光存储、激光打印、光照明以及医疗和军事等领域有着广阔的应用前景,因此以 GaN 为代表的第三代半导体材料被誉为 IT 产业新的发动机。

[0003] GaN 是一种宽禁带半导体,其禁带宽度达 3.4eV,因此在 GaN 中可以掺入各种稀土离子,而不会发生发光猝灭。稀土离子的发光波段可以覆盖从紫外到红外的区域,而且稀土离子的发光跃迁主要产生于部分填满的 4f 能级之间跃迁,受晶体场环境影响较少,发光峰尖锐,其色纯度较高。目前采用 MBE 来制备掺稀土离子的 GaN 膜受到了研究者的普遍重视(“Rare-Earth-Doped GaN:Growth, Properties, and Fabrication of Electroluminescent Devices”,发表在 IEEE Journal of Selected Topics In Quantum Electronics, 2002, 8(4):749),该 GaN 膜在电致发光器件、平板显示、激光二极管等领域展现出巨大的应用前景。

[0004] 稀土离子在掺入 GaN 基质后,一般取代的是 Ga^{3+} 的晶格格位,而稀土离子的半径普遍比 Ga^{3+} 的半径要大, Ga^{3+} 的半径为 62pm,而稀土离子半径处于 103.4pm(Ce^{3+}) 和 84.8pm(Lu^{3+}) 之间。所以从离子半径匹配的角度来看,稀土离子掺入后会引入较大的晶格畸变,毫无疑问,这种晶格畸变的产生,会在晶体膜中引入较多的点缺陷,从而降低 GaN 晶体膜的发光性能。

发明内容

[0005] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的旨在提供一种分子束外延生长 GaN 基发光晶体膜的方法,解决在先技术中因为掺入的稀土离子和 Ga^{3+} 之间较大的离子半径失配而导致的晶格畸变问题,从而提高掺稀土离子的 GaN 基晶体膜的发光性能。

[0006] 为实现上述目的,本发明的技术解决方案是:

[0007] 总体上看:分子束外延生长 GaN 基发光晶体膜的方法,在生长过程中掺杂稀土离子,取代部分 Ga^{3+} 的晶格格位,其特征在于:在所述 GaN 晶体膜的原料配方中按比例掺入 III 族元素硼或铝,在生长过程中所述 III 族元素硼或铝以三价离子的形式进入 GaN 晶格,调配稀土离子和 Ga^{3+} 之间的离子半径差;所述原料配方摩尔比例为:Ga : Re : A = (1-x-y) : x : y,其中 Re 表示稀土金属,包括铈 Ce、镨 Pr、钕 Nd、钷 Pm、钐 Sm、铕 Eu、钆 Gd、铽 Tb、镝 Dy、钬 Ho、铒 Er、铥 Tm、镱 Yb、镱 Lu 中任意一种或多种混用;A 表示 III 族元素硼或铝; $0.1\% \leq x \leq 10.0\%$, $0.1x \leq y \leq x$ 。

[0008] 具体来看:分子束外延生长 GaN 基发光晶体膜的方法,其特征在于包括步骤:I、按摩尔比 Ga : Re : A = (1-x-y) : x : y, $0.1\% \leq x \leq 10.0\%$, $0.1x \leq y \leq x$ 称量原料 Ga、

Re 和 A, 分别放置于装置中的各蒸发池内, 其中 A 表示 III 族元素硼或铝; II、将 GaN 基衬底置于分子束外延腔室中, 抽真空并对 GaN 基衬底进行热处理, 保持温度在 550°C - 600°C ; III、调控各蒸发池温度, 使各原料元素按比例蒸发, 控制生长速率在 $0.5\text{--}1\ \mu\text{m/h}$; 并通过射频等离子体产生原子氮; IV、自然冷却衬底和各蒸发池, 再将分子束外延腔室放空, 即得稀土离子和 B^{3+} 或 Al^{3+} 共掺的 GaN 晶体膜。

[0009] 进一步地, 前述的分子束外延生长 GaN 基发光晶体膜的方法, 步骤 III 中 Ga 蒸发池温度控制在 850°C - 945°C , Re 蒸发池温度控制在 500°C - 1100°C , III 族元素硼或铝的蒸发池温度控制在 800°C - 1100°C ; 步骤 II 中所述 GaN 基衬底包括生长有 GaN 膜的硅、生长有 GaN 膜的蓝宝石或 GaN 块体中任意一种。

[0010] 本发明分子束外延生长 GaN 基发光晶体膜的方法, 其显著优点是:

[0011] 由于采用了 III 族元素硼或铝和稀土金属按一定配比进行共掺, 从而能在很大程度上改善因为 Re^{3+} 和 Ga^{3+} 之间较大的半径失配而造成的 GaN 晶体膜晶格畸变, 从而提高 GaN 晶体膜的发光性能。

[0012] 具体实施方式

[0013] B^{3+} 和 Al^{3+} 的半径分别为 20pm 和 50pm , 所以如果在 GaN 晶体膜中按照适当的配比共掺 III 族元素的 B^{3+} 或 Al^{3+} 和稀土离子, 将能在一定程度上改善晶体膜晶格畸变; 而且因为 B^{3+} 或 Al^{3+} 是一种中性组分, 所以掺入少量的 B^{3+} 或 Al^{3+} 不会对 GaN 晶体膜的发光性能有副作用。

[0014] 实施例 1:

[0015] 在本例中, $x = 0.1\%$, $y = 0.01\%$, Re 为稀土金属铒 Er, A 为硼 (B)。将上述称量好的原料各自装入分子束外延 (以下简称 MBE) 装置中的不同蒸发池内, 衬底选择生长有 GaN 膜的蓝宝石, Ga 蒸发池温度控制在 900°C , Er 蒸发池控制在 850°C , 晶体 B 的蒸发池温度控制在 900°C 。并通过射频等离子体产生原子氮。得到 $5\ \mu\text{m}$ 厚度的薄膜后, 自然冷却衬底和各蒸发池, MBE 放空后即可取出 Er^{3+} 和 B^{3+} 共掺的 GaN 晶体膜。较之不共掺 B^{3+} 的同浓度掺 Er^{3+} 的 GaN 晶体膜, 荧光强度增强 5% - 20% 。

[0016] 实施例 2:

[0017] 在本例中, $x = 10\%$, $y = 1\%$, Re 为稀土金属铒 Er, A 为金属铝 (Al)。将上述称量好的原料各自装入 MBE 装置中的不同蒸发池内, 衬底选择生长有 GaN 膜的硅, Ga 蒸发池温度控制在 900°C , Er 蒸发池控制在 1000°C , 金属 Al 的蒸发池温度控制在 980°C 。并通过射频等离子体产生原子氮。得到 $5\ \mu\text{m}$ 厚度的薄膜后, 自然冷却衬底和各蒸发池, MBE 放空后即可取出 Er^{3+} 和 Al^{3+} 共掺的 GaN 晶体膜。较之不共掺 Al^{3+} 的同浓度掺 Er^{3+} 的 GaN 晶体膜, 荧光强度增强 5% - 20% 。

[0018] 实施例 3:

[0019] 在本例中, $x = 5\%$, $y = 0.5\%$, Re 为稀土金属铒 Er, A 为金属铝 (Al)。将上述称量好的原料各自装入 MBE 装置中的不同蒸发池内, 衬底选择 HVPE 生长的 GaN 块体, Ga 蒸发池温度控制在 900°C , Er 蒸发池控制在 950°C , 金属 Al 的蒸发池温度控制在 930°C 。并通过射频等离子体产生原子氮。得到 $5\ \mu\text{m}$ 厚度的薄膜后, 自然冷却衬底和各蒸发池, MBE 放空后即可取出 Er^{3+} 和 Al^{3+} 共掺的 GaN 晶体膜。较之不共掺 Al^{3+} 的同浓度掺 Er^{3+} 的 GaN 晶体膜, 荧光强度增强 5% - 20% 。

[0020] 实施例 4 :

[0021] 在本例中, $x = 5\%$, $y = 0.5\%$, Re 为稀土金属铥 Tm, A 为金属铝 (Al)。将上述称量好的原料各自装入 MBE 装置中的不同蒸发池内, 衬底选择 HVPE 生长的 GaN 块体, Ga 蒸发池温度控制在 900°C , Tm 蒸发池控制在 600°C , 金属 Al 的蒸发池温度控制在 930°C 。并通过射频等离子体产生原子氮。得到 $5\ \mu\text{m}$ 厚度的薄膜后, 自然冷却衬底和各蒸发池, MBE 放空后即可取出 Tm^{3+} 和 Al^{3+} 共掺的 GaN 晶体膜。较之不共掺 Al^{3+} 的同浓度掺 Tm^{3+} 的 GaN 晶体膜, 荧光强度增强 $5\% - 20\%$ 。

[0022] 实施例 5 :

[0023] 在本例中, $x = 5\%$, $y = 0.5\%$, Re 为稀土金属镨 Pr, A 为金属铝 (Al)。将上述称量好的原料各自装入 MBE 装置中的不同蒸发池内, 衬底选择 HVPE 生长的 GaN 块体, Ga 蒸发池温度控制在 900°C , Pr 蒸发池控制在 1200°C , 金属 Al 的蒸发池温度控制在 900°C 。并通过射频等离子体产生原子氮。得到 $5\ \mu\text{m}$ 厚度的薄膜后, 自然冷却衬底和各蒸发池, MBE 放空后即可取出 pr^{3+} 和 Al^{3+} 共掺的 GaN 晶体膜。较之不共掺 Al^{3+} 的同浓度掺 pr^{3+} 的 GaN 晶体膜, 荧光强度增强 $5\% - 20\%$ 。

[0024] 实施例 6 :

[0025] 在本例中, $x = 5\%$, $y = 0.5\%$, Re 为稀土金属铕 Eu, A 为金属铝 (Al)。将上述称量好的原料各自装于 MBE 装置中的不同蒸发池内, 衬底选择 HVPE 生长的 GaN 块体, Ga 蒸发池温度控制在 900°C , Eu 蒸发池控制在 570°C , 金属 Al 的蒸发池温度控制在 900°C 。并通过射频等离子体产生原子氮。得到 $5\ \mu\text{m}$ 厚度的薄膜后, 自然冷却衬底和各蒸发池, MBE 放空后即可取出 Eu^{3+} 和 Al^{3+} 共掺的 GaN 晶体膜。较之不共掺 Al^{3+} 的同浓度掺 Eu^{3+} 的 GaN 晶体膜, 荧光强度增虽 $5\% - 20\%$ 。