

金属有机物化学气相沉积生长 GaN 薄膜的室温热电特性研究

王保柱 张秀清 张奥迪 周晓然 Bahadir Kucukgok Na Lu 肖红领 王晓亮 Ian T. Ferguson

Room-temperature thermoelectric properties of GaN thin films grown by metal organic chemical vapor deposition

Wang Bao-Zhu Zhang Xiu-Qing Zhang Ao-Di Zhou Xiao-Ran Bahadir Kucukgok Na Lu Xiao Hong-Ling Wang Xiao-Liang Ian T. Ferguson

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 047202 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.047202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

中子辐照对 AlGaIn/GaN 高电子迁移率晶体管器件电特性的影响

Effect of neutron irradiation on the electrical properties of AlGaIn/GaN high electron mobility transistors

物理学报.2014, 63(4): 047202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.047202>

新型 AlGaInP 系发光二极管饱和特性与寿命的研究

Investigation of the saturation characteristic and lifetime of the novel AlGaInP lightemitting diodes

物理学报.2014, 63(3): 037201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.037201>

原子层沉积 Al₂O₃/n-GaN MOS 结构的电容特性

Capacitance characteristics of atomic layer deposited Al₂O₃/n-GaN MOS structure

物理学报.2013, 62(19): 197203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.197203>

AlGaIn/GaN 高电子迁移率晶体管漏电流退化机理研究

Degradation mechanism of leakage current in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors

物理学报.2013, 62(15): 157202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.157202>

AlGaAs/InGaAs PHEMT 栅电流参数退化模型研究

Gate current degradation model of the AlGaAs/InGaAs PHEMT

物理学报.2013, 62(15): 157203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.157203>

金属有机物化学气相沉积生长 GaN 薄膜的 室温热电特性研究*

王保柱^{1)2)4)†} 张秀清¹⁾ 张奥迪¹⁾ 周晓然¹⁾ Bahadir Kucukgok²⁾
Na Lu³⁾ 肖红领⁴⁾ 王晓亮⁴⁾ Ian T. Ferguson²⁾

1)(河北科技大学信息科学与工程学院, 石家庄 050018)

2)(北卡罗来纳大学夏洛特分校电子与计算机工程系, 夏洛特 28223)

3)(北卡罗来纳大学夏洛特分校工程技术系, 夏洛特 28223)

4)(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(2014年10月17日收到; 2014年10月31日收到修改稿)

采用金属有机物化学气相沉积技术生长了不同掺杂浓度的 GaN 薄膜, 并且通过霍尔效应测试和塞贝克效应测试, 表征了室温下 GaN 薄膜的载流子浓度、迁移率和塞贝克系数. 在实验测试的基础上, 计算了 GaN 薄膜的热电功率因子, 并且结合理论热导率确定了室温条件下 GaN 薄膜的热电优值 (ZT). 研究表明: GaN 薄膜的迁移率随着载流子浓度的增加而减小, 电导率随着载流子浓度的增加而增加; GaN 薄膜材料的塞贝克系数随载流子浓度的增加而降低, 其数量级在 100—500 $\mu\text{V}/\text{K}$ 范围内; GaN 薄膜材料在载流子浓度为 $1.60 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, 热电功率因子出现极大值 $4.72 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{mK}^2$; 由于 Si 杂质浓度的增加, 增强了 GaN 薄膜中的声子散射, 使得 GaN 薄膜的热导率随着载流子浓度的增加而降低. GaN 薄膜的载流子浓度为 $1.60 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, 室温 ZT 达到极大值 0.0025.

关键词: GaN 薄膜, 热电性质

PACS: 72.80.Ey, 71.55.Eq

DOI: 10.7498/aps.64.047202

1 引言

热电材料可将热能与电能相互转换, 主要应用于半导体制冷和余热发电等领域. 由于其具有结构简单、无噪音、不需要液态或气态物质、发电过程无二次污染、尺寸可以做到很小、重量轻和寿命长等优点, 因此受到广大科研工作者的关注^[1-3]. 热电材料的性能由它的无量纲热电优值 (ZT) 来表示, ZT 的定义式为 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, 其中, S 是材料的塞贝克系数, σ 是材料的电导率, κ 是材料的热导率. $S^2\sigma$ 被称为热电材料的功率因子, 是表征热电材料电学性能优劣的物理量. ZT 的定义式表明, 高效率的热电材料应该有高的塞贝克系数, 高的电

导率和低的热导率.

长期以来, 热电材料的研究主要集中在 Bi_2Te_3 , PbTe 等由重金属元素组成的化合物半导体和合金材料上, 但是这些材料中大多含有 Bi, Pb, Sb 等有毒物质, 容易造成环境污染, 同时还存在抗氧化能力弱、高温稳定性差等不足, 从而极大地限制了基于这类材料的热电器件的应用^[4,5]. 此外, 这类材料由于禁带宽度较小和热稳定性差, 主要应用于较低的温度区域. 在较高的温度区域, 可以使用 SiGe 和 ZnO 等热电材料. 文献^[4]报道这些材料可用于温度超过 800 K 的情况, 但是此类材料的 ZT 往往在这个温度区域之前就达到峰值. 这主要是因为高温下本征少数载流子跨越带隙, 在费

* 国家自然科学基金 (批准号: 61076052) 和河北省自然科学基金 (批准号: F2013208171) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangbz@semi.ac.cn

米能级向中间能隙有一个相应的转移, 进而导致塞贝克系数的迅速降低. 因此, 在高温区域, 为了维持高的 ZT , 热电材料需要具有宽的带隙来防止少数载流子的激发^[4].

由于 III 族氮化物材料具有大的禁带宽度、良好的热稳定性而成为在高温区域具有良好潜在应用的热电材料. 大多数的 III 族氮化物材料通过分子束外延或金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 方法进行薄膜生长, 可以很容易地进行掺杂以及合金、超晶格和纳米结构的制备, 进而可有效地利用量子限制效应及界面对声子的选择性散射等, 从而大幅提升材料的热电性质^[6-9]. 此外, 基于氮化物的热电器件还非常便于与氮化物发光二极管 (LED) 和太阳能电池等器件集成使用, 提高 LED 的发光效率, 降低 LED 的工作温度; 与太阳能电池器件集成使用, 可以提高长波长的太阳光利用效率^[4,10]. 目前, 已有一些关于 GaN 基材料应用于热电领域的理论计算和实验结果报道. 理论计算方面, Wu 等^[11] 采用第一性原理的方法, 计算了不同掺杂浓度的 n 型和 p 型 GaN 材料的电学和热电性质; Sztejn 等^[12] 基于玻尔兹曼热输运理论, 计算了 InGa_{1-x}N, InAlN 和 AlGa_{1-x}N 合金材料的热电性质. 实验方面, Hurwitz 等^[13] 报道了 GaN, InGa_{1-x}N 和 AlGa_{1-x}N 材料的热电参数, 并且与 Si 和 SiGe 等材料的热电性质进行了比较; 文献^[14, 15] 分别研究了不同合金组分的 AlInN 和 InGa_{1-x}N 材料的热电性质.

本文采用 MOCVD 生长了不同载流子浓度的 n 型 GaN 薄膜, 并且通过霍尔效应测试和塞贝克效应测试表征了室温下不同薄膜的载流子浓度、迁移率和塞贝克系数, 计算了不同载流子浓度的 GaN 薄膜的功率因子和 ZT . 研究表明, GaN 材料的塞贝克系数随载流子浓度的增加而减小, 但其功率因子和 ZT 在载流子浓度为 $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 处存在极大值, 分别为 $4.8 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ 和 0.0025.

2 实 验

采用 MOCVD 技术外延生长了不同载流子浓度的 GaN 薄膜, 衬底为 c 平面 (0001) 蓝宝石. 载流子浓度为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的样品为非有意掺杂, 使用三甲基镓 (TMGa) 为有机源和氨气 (NH_3) 进行反应生长. 其他载流子浓度较高的 GaN 样品使用 TMGa, NH_3 和硅烷 (SiH_4) 作为反应物进行生长. 所有的外延 GaN 薄膜样品的厚度约为 $2 \mu\text{m}$. 室

温霍尔效应通过 ECOPIA 霍尔效应测试系统, 使用标准的 van der Pauw 方法进行测量, GaN 薄膜样品的表面形成的欧姆接触由 95% 的铟和 5% 的镓液滴组成. GaN 薄膜样品的塞贝克测试采用标准的温差系统, 测试系统和过程在文献^[13] 中进行了详细的描述. 塞贝克系数是由试样两端的温度差-塞贝克电压函数的斜率决定的, 并对所有样品的塞贝克电压显示出良好的线性关系 (≈ 0.99).

3 实验结果与讨论

图 1 给出了不同载流子浓度的 GaN 薄膜的迁移率和电导率, 可以看出 GaN 薄膜迁移率随着载流子浓度的增加而降低, 其电导率随着载流子浓度的增加而增加. 在载流子浓度低于 10^{18} cm^{-3} 时, 载流子迁移率降低得比较慢, 由 $400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 降到 $340 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 当载流子浓度高于 10^{18} cm^{-3} 时, 载流子迁移率迅速降低, 在载流子浓度为 $2.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时降低到 $254 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在载流子浓度为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时降低到 $150 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 其中主要的原因: 在掺杂浓度较低的 GaN 薄膜材料中, 电子的散射主要与位错和晶格散射有关; 随着 n 型杂质的掺杂浓度提高, 离子杂质对电子的杂质散射增强, 造成了 GaN 材料的电子迁移率迅速下降^[16]. 也正是由于这一原因, 在载流子浓度超过 10^{18} cm^{-3} 时 GaN 材料的电导率随载流子浓度的增加偏离了线性关系.

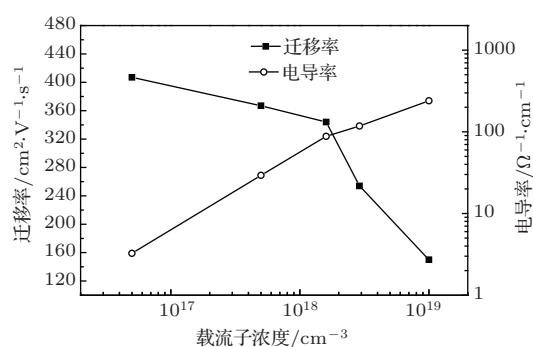


图 1 不同载流子浓度的 GaN 薄膜的迁移率和电导率

图 2 给出了不同载流子浓度的 GaN 薄膜的室温塞贝克系数和功率因子, 图中 n 型 GaN 薄膜样品的塞贝克系数为绝对值. n 型 GaN 薄膜的塞贝克系数在 $100\text{--}500 \mu\text{V/K}$ 范围内, 这和常见的热电材料处于同一数量级. 如图 2 所示, GaN 薄膜材料的塞

贝克系数随载流子浓度的增加而降低, 这可以由玻尔兹曼方程^[17]进行解释,

$$|S| = \frac{k}{e} \left[A + \frac{E_C - E_F}{kT} \right], \quad (1)$$

其中, k , e , A , T , E_F 和 E_C 分别为玻尔兹曼常数、基本电荷、材料的散射因子、绝对温度、费米能级和导带能级. 对于 n 型半导体, $E_C - E_F$ 的值随载流子浓度的增加而降低, 因此, GaN 薄膜材料的塞贝克系数随载流子浓度的增加而降低. 结合前文 GaN 薄膜材料的电导率随着掺杂浓度的增加而增加, 其功率因子在载流子浓度为 $1.60 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时出现极大值 $4.72 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$. 这一结果与 Wu 等^[11] 的理论计算结果基本一致, 在载流子浓度较低时, GaN 薄膜材料功率因子随着载流子浓度的增加而增加, 达到某一峰值后, 随载流子浓度的增加而降低. 但在功率因子出现极大值时, GaN 薄膜材料的载流子浓度的实验结果比理论计算结果高了一个数量级. 其主要的原因可能为: 理论计算中研究的是完美晶体的塞贝克系数和电导率, 实际晶体中存在大量的位错和点缺陷, 这些缺陷会增加载流子的散射, 降低 GaN 薄膜材料的电导率, 进而影响到 GaN 薄膜材料功率因子的极大值对应的载流子浓度.

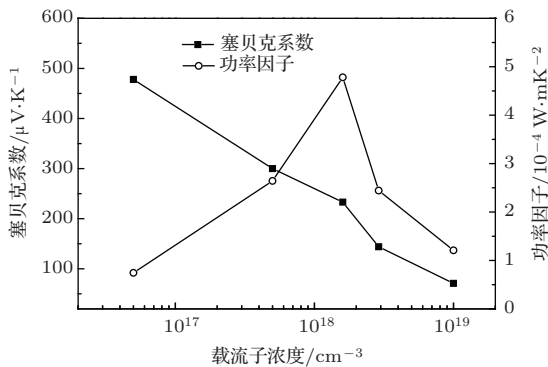


图2 不同载流子浓度的 GaN 薄膜的室温塞贝克系数和功率因子

图3给出了不同载流子浓度的 GaN 薄膜的热导率和室温下的 ZT , 图中 n 型 GaN 薄膜样品的热导率是根据文献^[18]中的理论计算结果而确定的. GaN 薄膜的热导率随着载流子浓度的增加而降低, 在载流子浓度低于 $1.60 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, 热导率的降低基本遵循线性规律, 在载流子浓度高于 $1.60 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时热导率的降低开始减缓. 这主要是 Si 杂质浓度的增加, 增强了 GaN 薄膜中的声子散射, 降低了 GaN 薄膜的热导率; 当杂质浓度很

高时, 其散射作用趋于饱和. 结合 GaN 薄膜的热导率和功率因子随载流子浓度的变化规律, 我们可以计算出 GaN 薄膜的室温 ZT 随载流子浓度的变化情况. 在载流子浓度为 $1.60 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, GaN 薄膜的室温 ZT 达到极大值 0.0025. 虽然 GaN 薄膜的室温 ZT 不是很高, 但是由于 GaN 基 III 族氮化物材料具有大的禁带宽度和良好的热稳定性, 因而在高温区域会有更好的热电性能. 与此同时, 大多数 III 族氮化物材料可以很容易地进行掺杂以及合金、超晶格和纳米结构的制备, 进而可有效地利用量子限制效应及界面对声子的选择性散射等, 从而大幅提升材料的热电性质.

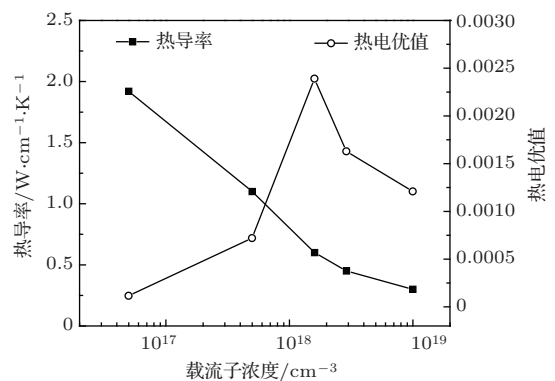


图3 不同载流子浓度的 GaN 薄膜的热导率和热电优值

4 结 论

采用 MOCVD 技术生长了不同掺杂浓度的 GaN 薄膜, 测量了样品的室温电学和热电性质, 计算了 GaN 薄膜的热电功率因子, 并且结合理论热导率确定了室温条件下 GaN 薄膜的 ZT . 研究表明, GaN 薄膜材料的塞贝克系数随载流子浓度的增加而降低, 其数量级在 100—500 $\mu\text{V/K}$ 范围内. 在载流子浓度为 $1.60 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, GaN 薄膜材料的功率因子出现极大值 $4.72 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$. 由于 Si 杂质浓度的增加, 增强了 GaN 薄膜中的声子散射, 使得 GaN 薄膜的热导率随着载流子浓度的增加而降低. 在载流子浓度为 $1.60 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, GaN 薄膜的室温 ZT 达到极大值 0.0025.

参考文献

- [1] Pei Y, Shi X Y, LaLonde A, Wang H, Chen L, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66
- [2] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105

- [3] Wang S F, Chen S S, Chen J C, Yan G Y, Qiao X Q, Liu F Q, Wang J L, Ding X C, Fu G S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 066804 (in Chinese) [王淑芳, 陈珊珊, 陈景春, 闫国英, 乔小齐, 刘富强, 王江龙, 丁学成, 傅广生 2012 物理学报 **61** 066804]
- [4] Lu N, Ferguson I 2013 *Semi. Sci. Technol.* **28** 074023
- [5] Wu Z H, Xie H Q, Zeng Q F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 097301 (in Chinese) [吴子华, 谢华清, 曾庆峰 2013 物理学报 **62** 097301]
- [6] Wang B Z, Wang X L, Wang X Y, Guo L C, Wang X H, Xiao H L, Liu H X 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 765
- [7] Wang B Z, Wang X L, Hu G X, Ran J X, Wang X H, Guo L C, Xiao H L, Li J P, Zeng Y P, Li J M, Wang Z G 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 2187
- [8] Liu Z H, Zhang L L, Li Q F, Zhang R, Xiu X Q, Xie Z L, Shan Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 207304 (in Chinese) [刘战辉, 张李骊, 李庆芳, 张荣, 修向前, 谢自力, 单云 2014 物理学报 **63** 207304]
- [9] Wu M, Zheng D Y, Wang Y, Chen W W, Zhang K, Ma X H, Zhang J C, Hao Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 097307
- [10] Sztein A, Ohta H, Sonoda J, Ramu A, Bowers J E, DenBaars S P, Nakamura S 2009 *Appl. Phys. Express* **2** 111003
- [11] Wu W T, Wu K C, Ma Z J, Sa R J, Wei Y Q, Li Q H 2012 *Chin. J. Struct. Chem.* **31** 1631
- [12] Sztein A, Haberstroh J, Bowers J E, DenBaars S P, Nakamura S 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 183707
- [13] Hurwitz E, Asghar M, Melton A, Kucukgok B, Su L, Oroc M, Jamil M, Lu N, Ferguson I 2011 *J. Electron. Mater.* **40** 513
- [14] Zhang J, Kutlu S, Liu G Y, Tansu S 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 043710
- [15] Sztein A, Ohta H, Bowers J E, DenBaars S P, Nakamura S 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 123709
- [16] You J H, Lu J Q, Johnson H T 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 033706
- [17] Brandt M S, Herbst P, Angerer A, Ambacher O, Stutzmann M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7786
- [18] Zou J, Kotchetkov D, Balandin A A, Florescu D I, Pollak F H 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2534

Room-temperature thermoelectric properties of GaN thin films grown by metal organic chemical vapor deposition*

Wang Bao-Zhu^{1)2)4)†} Zhang Xiu-Qing¹⁾ Zhang Ao-Di¹⁾ Zhou Xiao-Ran¹⁾
Bahadir Kucukgok²⁾ Na Lu³⁾ Xiao Hong-Ling⁴⁾ Wang Xiao-Liang⁴⁾ Ian T. Ferguson²⁾

1) (School of Information Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

2) (Department of Electrical and Computer Engineering, University of North Carolina at Charlotte, Charlotte NC 28223, USA)

3) (Department of Engineering Technology, University of North Carolina at Charlotte, Charlotte NC 28223, USA)

4) (Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Received 17 October 2014; revised manuscript received 31 October 2014)

Abstract

The GaN thin films with different doping concentrations are grown by metal organic chemical vapor deposition. Carrier concentrations, mobilities and Seebeck coefficients of the GaN thin films are measured by Hall and Seebeck system at room temperature. The power factor and the thermoelectric figure of merit are calculated by experimental and theoretical data. The mobility and Seebeck coefficient of GaN thin film decrease with the increase of carrier concentration. The conductivity of GaN thin film increases with the increase of carrier concentration. The Seebeck coefficient of GaN thin film varies from 100 to 500 $\mu\text{V}/\text{K}$, depending on carrier concentration. The highest power factor is $4.72 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{mK}^2$ when the carrier concentration is $1.60 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The thermal conductivity of GaN thin film decreases with the increase of carrier concentration due to the increase of phonon scattering. The largest thermoelectric figure of merit of the GaN thin film at room temperature is 0.0025 when the carrier concentration is $1.60 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Keywords: GaN thin films, thermoelectric properties

PACS: 72.80.Ey, 71.55.Eq

DOI: 10.7498/aps.64.047202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61076052) and the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. F2013208171).

† Corresponding author. E-mail: wangbz@semi.ac.cn