

高温 AlN 模板上 p 型 GaN 的生长研究*

刘 挺^{1,†} 邹泽亚² 王 振¹ 赵 红¹ 赵文伯¹ 罗木昌¹ 周 勋² 杨晓波¹ 廖秀英¹

(1 中国电子科技集团第四十四研究所, 重庆 400060)

(2 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘要: 利用低压金属有机物化学气相沉积技术, 采用均匀掺杂和渐变 Mg- δ 掺杂方法, 分别在氮化镓 (GaN) 和高温氮化铝 (HT-AlN) 模板上, 生长了 p 型 GaN 外延材料. 生长后, 双晶 X 射线衍射和霍尔测试结果表明: HT-AlN 模板上采用渐变 Mg- δ 掺杂方法生长的 p 型 GaN 材料, 具有最好的晶体质量和电学性能. 该 p 型 GaN 样品的 (0002) 面半峰宽值小至 178', 其空穴氧浓度为 $5.78 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. 在对 $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TMGa}$ 进行了优化试验后, p 型 GaN 的空穴氧浓度被提高到 $8.03 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

关键词: 高温 AlN; 渐变 δ 掺杂; 均匀掺杂; 金属有机物化学气相沉积; p 型 GaN

PACC: 6855; 8140 **EEACC:** 2520D

中图分类号: O471.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2008)01-0128-05

1 引言

氮化镓 (GaN) 及其相关的 III-V 族化合物半导体是一种直接的宽带隙材料, 其对应的波长范围包括可见光到紫外光波段, 是制备短波长 (蓝绿光和紫外) 半导体光电子器件的理想材料^[1]. 近年来, GaN 系材料和器件的研究都取得了重大进展, 特别是 GaN 基高亮度蓝、绿光发光二极管的商品化和长寿命蓝光激光器的研制成功. 由于 p 型掺杂源 Mg 在 GaN 中激活能较大 (约 200meV) 以及 Mg-H 络合物的形成, 已生长的 p 型 GaN 显示出半绝缘性. 因此, 长期以来, 生长出良好性质的 p 型 GaN 是获得高性能器件的关键之一.

虽然经过适当退火处理后的样品转化为 p 型样品, 但是得到的空穴氧浓度仍然较低, 典型值为 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 比掺杂氧浓度低 2~3 个数量级. 为了提高掺杂效率, Yamamoto 等人^[2] 提出了“共掺杂方法”, 即在生长 GaN:Mg 时, 掺入一定量的施主杂质 (Si 或 O 等) 以降低受主激活能. 这种掺杂方法的采用, 使 p 型 GaN 的空穴氧浓度提升了一个数量级之多. 然而, 对于先进光电子器件来说, 在不断提升其电学性能的同时, 还必须提高 p 型 GaN 的晶体质量. 因为材料晶体质量的提高, 无论是对于减小器件的暗电流, 还是延长其寿命都是非常有益的. 由于 GaN 与蓝宝石衬底之间存在较大的晶格失配, 材料中的位错很大程度上来源于生长界面, 并且在生长过程中向上攀沿. 如果生长过程被中断, 位错的攀沿将会被有效阻止, 而且能够缓释应力. Nakarmi 等小组^[3~5] 报道了 Mg- δ 掺杂的中断生长方式, 发现 Mg- δ 掺杂不仅能够提高 p 型 GaN 的空穴氧浓度, 降低电阻率, 而且在降低材料的位错密度方面也有很大的潜力.

最近, 我们在蓝宝石衬底上高温 (1200°C) 直接生长

氮化铝 (high-temperature AlN, HT-AlN) 技术取得突破^[6], 为进一步提高 p 型 GaN 的性能奠定了良好的基础. 本文采用渐变 Mg- δ 掺杂方法, 在 HT-AlN 模板层上生长的 p 型 GaN 样品, 无论是晶体质量, 还是电学性能, 都取得了良好的结果.

2 实验

本实验中, p 型 GaN 样品均使用 AIX200RF 水平式 MOCVD 设备, 在 (0001) 晶面的蓝宝石衬底 ($\text{a-Al}_2\text{O}_3$) 上进行生长. 三甲基镓 (TMGa)、三甲基铝 (TMAI) 和蓝氨 (NH_3) 分别作为 Ga 源、Al 源和 N 源, 二茂镁 (Cp_2Mg) 作为 p 型掺杂源, 纯氢气 (H_2) 做载气. 生长之前, 首先将蓝宝石基片在 1200°C 下 H_2 气氛中处理 10min. 然后在该温度下直接生长 0.8 μm 的 AlN 模板层, 以及 0.5 μm 非掺 GaN (U-GaN) 过渡层. 随后将温度降低至 980°C, 气压为 20kPa 下, 在其上生长了 120 个周期的渐变 Mg- δ -GaN. 每个周期的生长时间被确定为 25s, 每周期生长厚度为 8nm. 渐变 δ 掺杂一个单独周期的实现方式为: 0~10s, 保持 TMGa 和 NH_3 流量恒定不变, Cp_2Mg 从 0 渐变到最大值; 10~15s, 切断 Ga 源, Cp_2Mg 以恒定流量通入反应室对样品表面进行处理; 15~25s, 打开 Ga 源, 将 Cp_2Mg 流量从最大值渐变为 0. 该掺杂方法的具体细节在以前论文中已经有所报道^[7]. 为了调查该 AlN 模板与渐变 δ 掺杂方法对 p 型 GaN 材料质量的影响, 实验中在 GaN 模板 (采用传统的两步生长法) 和 HT-AlN 模板上分别采用常规均匀掺杂方法和渐变 Mg- δ 掺杂方法生长了一系列对比样品. 其中 GaN 模板上的样品分别记为样品 A (均匀掺杂) 和样品 B (渐变 Mg- δ 掺杂), HT-AlN 模板上的记为样品 C (均匀掺杂) 和样品 D (渐变 Mg- δ 掺杂).

* 重庆市科技攻关计划资助项目 (批准号: 2005AA4006-B7)

† 通信作者. Email: liuting322@163.com

2007-06-26 收到, 2007-08-14 定稿

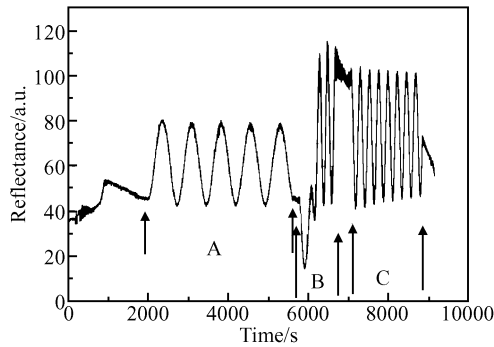


图 1 以高温 AlN 做为模板层生长的 Mg- δ -GaN(样品 D)的在线监测曲线(其中区域 A 代表 AlN 的生长过程;区域 B 代表 U-GaN 的生长过程;区域 C 代表 Mg- δ -GaN 的生长过程)

Fig.1 *In-situ* reflectance measurement curve of Mg- δ -GaN with HT-AlN template (A: the growth of HT-AlN template layer; B: the growth of U-GaN layer; C: the growth of Mg- δ -GaN layer)

生长过程中,利用 MOCVD 设备所配备的 Filmetrics30 型外延片表面反射谱原位监测仪,对材料的生长速度和外延片的表面状况(如粗糙度)进行了原位检测和监控. p 型 GaN 生长结束后,利用 Olympus BX2M 型光学金相显微镜对样品表面形貌进行了观察.样品的晶体质量采用配有四晶单色仪的 Philips 公司 MRD3710 型 X 射线衍射仪进行测试. X 射线衍射仪工作在 $30\text{mA} \times 30\text{kV}$ 的功率下, X 射线源为 $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 0.15406\text{nm}$),光路设置为高分辨双晶模式.使用 BIO. RAD 公司 HL5500 霍尔测试系统对材料的电学性能进行了表征,采用电子束蒸发 Ni/Au(20nm/40nm)双层金属材料,退火合金后形成欧姆接触的测试电极.

3 结果与讨论

利用在线反射检测仪监测 p 型 GaN 的生长全过程,这 4 个样品的在线监测曲线均具有平整的振荡幅度,表明它们的表面形貌都较为光滑.这里仅给出了样品 D 的实时监测曲线,如图 1 所示.

从图 1 可以看出,HT-AlN 层生长完之后,由于晶格不匹配,在其上生长 GaN 时,经历了一个从三维生长向二维生长的转变过程(由监测曲线起振到曲线振荡饱和的过程). Yu 等人^[8]的报道中认为这是岛状 GaN 籽晶长大到最终完全实现连接的过程,这有利于减少 GaN 层中线位错的密度,很大程度上提高了 GaN 材料的晶体质量.

图 2 显示的是样品 A, B, C 和 D 的表面显微图片.从这 4 张图片中可以看到,这几个样品的表面都相对比较平整,这与在线监测曲线所反映出的信息是一致的.但是从图中也可以发现图 2(a), (b)与图 2(c), (d)图具有明显的差别:样品 A 和 B 的表面分布有大量的针孔状“小黑点”,样品 A 上“小黑点”的密度明显大于样品 B,而样品 C 和 D 表面却几乎无任何特征.这说明底部模板层与掺杂方法的不同,对于上面 p 型 GaN 材料的表面形貌起着决定性的作用.根据调查研究,这些针孔

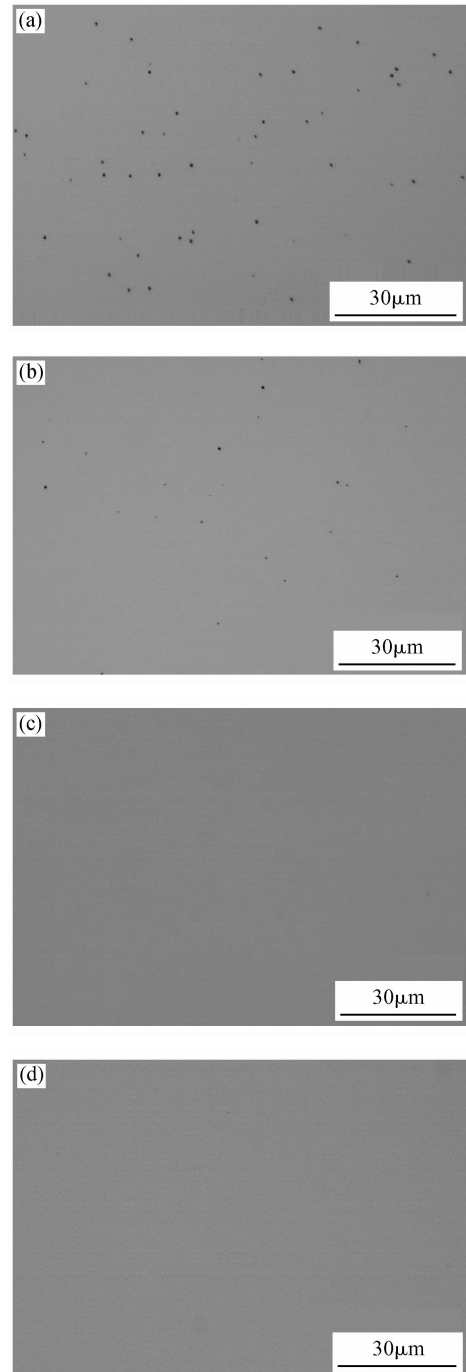


图 2 样品 A, B, C 和 D 的表面显微图片

Fig.2 Surface morphology of four as-grown p-GaN samples

状“小黑点”可能与螺位错有紧密联系^[9].它们是由于螺位错在生长过程中向上攀沿,终结于晶体表面时所形成的.为了证实这一点,对样品 A 和 B 在 10% 的 KOH 溶液中, 100°C 下进行了湿法腐蚀.由于位错处原子排列无序,晶格畸变和应力比较大.在化学腐蚀时,这些地方优先受到腐蚀,形成相应的腐蚀坑.图 3 和图 4 分别为腐蚀后样品 A 和 B 的表面显微图片.

从图 3 和图 4 上可以看到,腐蚀后的两个样品表面出现了大量的六角腐蚀坑,为位错露头.而样品 C 和 D 表面几乎观察不到这样的“小黑点”,说明 HT-AlN 模板上 p 型 GaN 的螺位错密度较小.而从样品 A 和 B 腐蚀

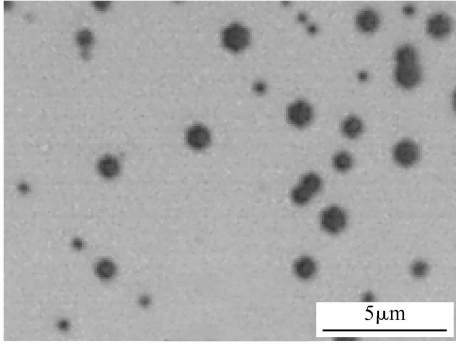


图 3 腐蚀后样品 A 的表面显微图片

Fig.3 Surface morphology of sample A etched in KOH solution

前后的显微图片比较来看,渐变 δ 掺杂的中断生长方式对于抑制位错向上攀沿也有很大的作用.这与文献[3~5]中报道的结果是一致的.随后,双晶 X 射线衍射(DCXRD)的(0002)峰摇摆曲线的半峰宽(FWHM)也证实了这一点.

为了具体研究这几种生长方法对 p 型 GaN 晶体质量的影响,对上述样品进行了双晶 X 射线衍射测试.据资料报道,GaN 薄膜中有 3 种主要类型的位错:a 位错($b_a = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$),c 位错($b_c = \frac{1}{3} \langle 0001 \rangle$)以及 a+c 混合位错($b_{a+c} = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}\bar{3} \rangle$).如果 GaN 是沿着 $\langle 0001 \rangle$ 晶向生长的,那么 c 型位错(包括 a+c 型位错中的 c 成分)密度大小可以通过(0002) ω 扫描的半峰宽值得以体现.这里使用“螺位错”来代表纯的 c 型位错和 a+c 型位错中 c 成分的总和.图 5(a)和(b)分别给出了 GaN 模板(样品 A 与 B)和 HT-AlN 模板(样品 C 和 D)上,p 型 GaN (0002)面的 DCXRD 的 ω 扫描曲线.从这两幅图的比较来看,HT-AlN 模板上生长的 p 型 GaN 样品比 GaN 模板上样品的 FWHM 值小的多,这说明利用 HT-AlN 为模板层对于减少 p 型 GaN 材料中螺位错密度有着显著的作用.传统方法中,生长高温 GaN 之前必须生长 30nm 左右厚的低温 GaN 做为缓冲层,这样会在界面处引入大量的堆垛层错,而螺位错正是起源于这种堆垛层错.在之后的 p 型 GaN 生长过程中,这些螺位错不断向上攀沿,因而使得上层的 p 型 GaN 具有较大的(0002)

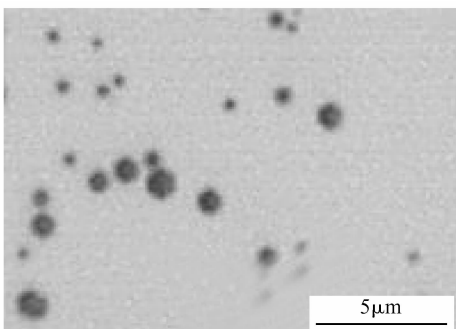


图 4 腐蚀后样品 B 的表面显微图片

Fig.4 Surface morphology of sample B etched in KOH solution

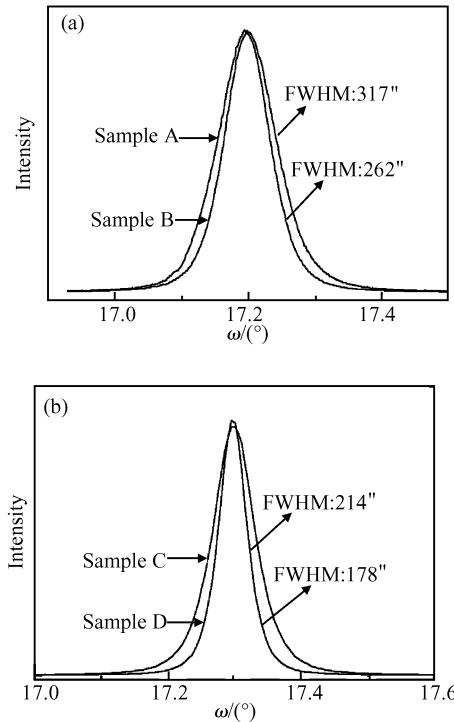


图 5 样品 A,B,C 和 D 的(0002)面 DCXRD 测试结果

Fig.5 Double crystal X-ray rocking curves for (0002) plane of samples A,B,C and D

FWHM 值.然而,由于高温 AlN 是直接生长在蓝宝石衬底上的,没有采用任何的低温缓冲层,这样就急剧地减少了 AlN 层中螺位错密度,从而也减少了随后生长的 p 型 GaN 中螺位错的密度^[10].另外,一些科研组的研究认为^[11],由 GaN 与 AlN 晶格常数不匹配引起的平面压应力在抑制位错方面也起到了很重要的作用.此外,从这两幅图上还可以看出,无论是使用 GaN 还是 AlN 作为模板层,渐变 Mg- δ 掺杂样品总比均匀掺杂样品的 FWHM 值小,分别从 317''和 214''降低至了 262''和 176''.这说明渐变 Mg- δ 掺杂的样品比起均匀掺杂的样品有着更好的晶体质量.这是由于在渐变 Mg- δ 掺杂的过程中,生长进行了周期性中断,有利于阻止位错向上攀沿,并且能够缓释应力,对于提高材料的晶体质量有很大的帮助.

表 1 中列出了这 4 个样品的室温 Hall 测试结果.从该表中可以看到对于相同掺杂方法生长的样品,HT-AlN 模板显著地增强了 p 型 GaN 的导电性能.我们归结其原因为:HT-AlN 模板的应用很大程度上提高了 p 型 GaN 的晶体质量,减少了源于缺陷的补偿效应和载流子的散射中心,从而提高了空穴的迁移率,降低了电阻率.

表 1 样品 A,B,C 和 D 的室温 Hall 测试结果

Table 1 Hall measurement results of samples A,B,C,D

样品	模板层	掺杂方法	电阻率 / $(\Omega \cdot \text{cm})$	空穴氧浓度 / 10^{17}cm^{-3}	迁移率 / $(\text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s}))$
A	GaN	均匀掺杂	22.1	1.11	2.53
B	GaN	渐变 δ 掺杂	3.89	4.93	5.62
C	HT-AlN	均匀掺杂	5.27	3.38	4.34
D	HT-AlN	渐变 δ 掺杂	3.02	5.78	6.82

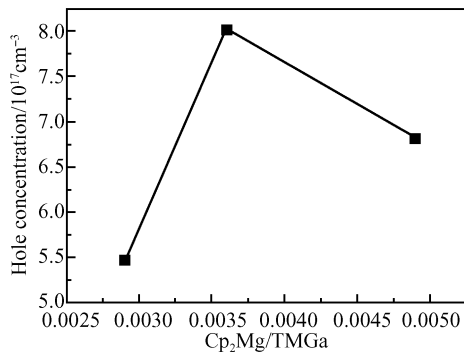


图 6 p-GaN 样品的空穴氧浓度与 Cp₂Mg/TMGa 的关系

Fig. 6 Free hole concentration of p-GaN samples versus Cp₂Mg/TMGa mole flow ratio

从该表中还可以发现,同种模板层上采用渐变 Mg- δ 掺杂方法生长的 p 型 GaN 样品,有着更高的空穴氧浓度和更低的电阻率.这是由于渐变 Mg- δ 掺杂过程中,进行了周期性的生长中断.当 Ga 源的供给被切断时,材料表面吸附的 Mg 原子更容易替代 Ga 原子而成为受主中心(Mg_{Ga}),提高了 Mg 的掺杂效率,从而增加了 p 型 GaN 的空穴氧浓度^[3].另外,渐变 Mg- δ -掺杂过程中,Mg 的源流量是周期性渐变的,这样就使得已生长的 p 型 GaN 体内,Mg 杂质的氧浓度存在一个梯度.然而,在 Simbrunner 等人^[12]的研究中发现,即使在高的生长温度及生长后的退火过程中,Mg 元素并没有向低氧浓度方向做强烈扩散,而是仍然定域在掺杂区域.这样必定在原有晶格的周期性势场中引入一个附加周期势,而掺杂效率的提高可能与这个附加周期势有关.

非故意掺杂的 GaN 由于存在 V_N 及各种缺陷,一般显示为 n 型导电.在低掺 Mg 氧浓度下,由于浅施主的补偿作用,得不到 p 型 GaN.随着掺 Mg 量的增大,Mg 受主补偿浅施主显示出 p 型导电.但掺 Mg 量增大到一定范围,由于形成了 Mg_i,Mg_{Ga}-V_N 络和物等与 Mg 相关的深施主能级,对 Mg 浅受主进行补偿^[13],反而降低了空穴氧浓度,得不到好的 p 型 GaN.因此,为了进一步提高 p 型 GaN 的空穴氧浓度,对 Cp₂Mg/TMGa 进行优化试验是非常必要的.当 Cp₂Mg/TMGa 为 0.0036 左右时,得到了最高的空穴氧浓度为 $8.03 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,其具体关系如图 6 所示.这一数值比 Wang 等人^[4]Mg- δ 掺杂 p 型 GaN 所用的 Cp₂Mg/TMGa 小得多,他们认为生长 p 型 GaN 的最佳 Cp₂Mg/TMGa 在 1.6% 左右.

4 结论

本文利用高温 AlN 做为模板层,采用渐变 Mg- δ 掺

杂方法生长出了高质量的 p 型 GaN 材料.实验结果表明,高温 AlN 模板的采用大大地提高了 p 型 GaN 材料的晶体质量,其(0002)面半峰宽值小至 178".通过将渐变 Mg- δ 掺杂的样品与常规均匀掺杂的样品进行对比分析,发现渐变 Mg- δ 掺杂的中断生长机制对于提高 p 型 GaN 的晶体质量和电学性能都起了非常大的作用.在对 Cp₂Mg/TMGa 进行了优化试验之后,p 型 GaN 的空穴氧浓度被提高至 $8.03 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

参考文献

- [1] Nakamura S, Pearton S, Fasol G. The blue laser diode: the complete story. Berlin: Springer, 2000
- [2] Yamamoto T, Katayama-Yoshida H. Electronic structures of p-type GaN codoped with Be or Mg as the acceptors and Si or O as the donor condopants. J Cryst Growth, 1998, 189/190: 532
- [3] Nakarmi M L, Kim K H, Li J, et al. Enhanced p-type conduction in GaN and AlGaIn by Mg- δ -doping. Appl Phys Lett, 2003, 82 (18): 3041
- [4] Wang Huaibing, Lin Jianping, Niu Nanhui, et al. Enhanced performance of p-GaN by Mg delta-doping. J Cryst Growth, 2007, 304: 7
- [5] Xing Yanhui, Han Jun, Liu Jianping, et al. Interrupted Mg doping of GaN with MOCVD for improved p-type layers. Vacuum, to be published
- [6] Zhao Hong, Zou Zeya, Zhao Wenbo, et al. Epitaxial growth of atomically flat AlN layers on sapphire substrate by metal organic chemical vapor deposition. Chinese Journal of Semiconductors, 2007, 28(10): 1568 (in Chinese) [赵红, 邹泽亚, 赵文伯, 等. 蓝宝石衬底上原子级光滑 AlN 外延层的 MOCVD 生长. 半导体学报, 2007, 28(10): 1568]
- [7] Zou Zeya, Liu Ting, Wang Zhen, et al. Investigations on Mg-gradual- δ -doping of GaN. Semiconductor Optoelectronics, to be published (in Chinese) [邹泽亚, 刘挺, 王振, 等. P 型 GaN 的渐变 δ 掺杂研究. 半导体光电, 待发表]
- [8] Yu Hongbo, Ozturk M K, Ozcelik S, et al. A study of semi-insulating GaN grown on AlN buffer/sapphire substrate by metalorganic chemical vapor deposition. J Cryst Growth, 2006, 293: 532
- [9] Sakai M, Ishikawa H, Egawa T, et al. Growth of high-quality GaN films on epitaxial AlN/sapphire templates by MOVPE. J Cryst Growth, 2002, 244: 6
- [10] Bai J, Wang T, Parbrook P J, et al. A study of dislocations in AlN and GaN films grown on sapphire substrates. J Cryst Growth, 2005, 282: 290
- [11] Kuwano N, Tsuruda T, Kida Y, et al. TEM analysis of threading dislocations in crack-free Al_xGa_{1-x}N grown on an AlN(0001) template. Phys Status Solidi C, 2003, 7: 2444
- [12] Simbrunner C, Wegscheider M, Qiasst M, et al. On the effect of periodic Mg distribution in GaN: δ -Mg. Appl Phys Lett, 2007, 90: 142108
- [13] Kaufmann U, Schlotter P, Obloh H, et al. Hole conductivity and compensation in epitaxial GaN: Mg layers. Phys Rsv B, 2000, 62: 10867

Growth of p-GaN on High-Temperature AlN Templates*

Liu Ting^{1,†}, Zou Zeya², Wang Zhen¹, Zhao Hong¹, Zhao Wenbo¹, Luo Muchang¹, Zhou Xun²,
Yang Xiaobo¹, and Liao Xiuying¹

(1 Chongqing Optoelectronics Research Institute, Chongqing 400060, China)

(2 State key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and
Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Uniformity-doping and Mg-gradual- δ -doping p-type GaN epilayers are grown on HT-AlN/sapphire templates by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). Compared to those grown on GaN/sapphire templates, the Mg-gradual- δ -doping process and HT-AlN/sapphire template improve the crystal quality of p-type GaN epilayers and enhance the p-type performance. The double crystal X-ray rocking curve and the Hall measurement show a full-width at half-maximum of only $178''$ and the highest hole concentration of $5.78 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ for the Mg-gradual- δ -doping p-type GaN epilayers grown on HT-AlN/sapphire templates. Under the optimum ratio of $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TMGa}$, the hole concentration of the p-type GaN epilayer is improved to $8.03 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Key words: high-temperature AlN; gradual- δ -doping; uniformity-doping; MOCVD; p-GaN

PACC: 6855; 8140 **EEACC:** 2520D

Article ID: 0253-4177(2008)01-0128-05

* Project supported by the Key Technologies R & D Program of Chongqing (No.2005AA006-B7)

† Corresponding author. Email: liuting322@163.com

Received 26 June 2007, revised manuscript received 14 August 2007