

# 掺硅氮化镓材料的MOVPE 生长 及其性质研究\*

刘祥林 汪连山 陆大成 汪 度 王晓晖 林兰英

(中国科学院半导体材料科学实验室 北京 100083)

**摘要** 研究了用金属有机物气相外延(MOVPE)方法在蓝宝石衬底上生长掺硅氮化镓的生长方法,发现了在硅烷掺杂剂流量较高的情况下,氮化镓的电子浓度趋于饱和现象,研究了掺硅氮化镓的电学、光学、结晶学以及表面形貌等物理性质

**PACC:** 7220F, 7855, 8110B, 8115H

## 1 引言

氮化镓(GaN)在室温下具有 3.39eV 的宽直接带隙材料<sup>[1]</sup>,是制作蓝色至紫外发光二极管和激光器非常有用的光电子材料之一.对于制作半导体器件所需材料,必须能够具有可控和能重复的N型和P型掺杂.MOVPE生长掺硅GaN已经有很多报道.所用的掺杂剂分别为硅烷(SiH<sub>4</sub>)<sup>[2,3]</sup>,乙硅烷(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sup>[4]</sup>和四乙基硅(TeESi或(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Si)<sup>[5]</sup>.为了能使GaN材料与金属电极有更好的欧姆接触,高电子浓度是必要的.我们用MOVPE方法,用H<sub>2</sub>稀释的SiH<sub>4</sub>为掺杂剂,在蓝宝石上外延出高电子浓度的N型GaN材料.电子浓度在室温下达到 $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .首次发现GaN的硅掺杂存在电子浓度饱和现象

## 2 实验方法

我们用自制水平常压MOVPE设备生长GaN.三甲基镓(TM Ga),氨气(NH<sub>3</sub>)和SiH<sub>4</sub>(用H<sub>2</sub>冲稀,浓度为1570ppm)分别用作镓源、氮源和硅掺杂剂.经钨管纯化的H<sub>2</sub>作TM Ga的载气,流量为3SLM(标准升每分钟).TM Ga的摩尔流量为25 $\mu\text{mol}/\text{min}$ (微摩尔每分钟).NH<sub>3</sub>流量为3SLM.为了避免源之间的气相寄生反应,NH<sub>3</sub>和TM Ga在反应室入口处才混合.衬底按顺序用有机溶液去油,用热H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=3:1混合液腐蚀,去离子水冲洗,在空气中自然凉干.有关衬底清洗和化学抛光的详细过程另有报道<sup>[6]</sup>.衬底入炉后,先在

\* 国家“863”高技术计划材料领域资助项目

刘祥林 男,1965年出生,助理研究员,在职博士生,从事III-V族材料的MOVPE生长研究.目前主要从事MOVPE生长GaN及蓝光LED的研究

汪连山 男,1963年出生,工程师,博士生,从事MOVPE生长GaN及蓝光LED的研究

1998-03-02 收稿,1998-05-24 定稿

1120  $\text{H}_2$  气氛下烘烤 15min 以除去表面粘污, 在  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气氛下表面氮化 3min, 在 510  $^\circ\text{C}$  生长约 20nm 的低温缓冲层, 然后按每分钟 50  $^\circ\text{C}$  的升温速率升温至 1050  $^\circ\text{C}$ , 同时退火。当温度稳定在 1050  $^\circ\text{C}$  后, 先生长约 100nm 未掺硅的 GaN, 然后生长 2h 掺硅 GaN。样品的厚度约 4 $\mu\text{m}$ 。用相干像称显微镜测量样品的表面形貌; 用 X 射线双晶衍射测量样品的结晶学质量, 用 Van der Pauw 方法测量样品的室温电子迁移率和电子浓度, 测量时通过样品的电流为 1mA, 磁场强度为 0.1T; 用二次离子质谱 (SIMS) 分析样品中的硅含量。为了减少  $\text{N}_2$  的干扰造成实验误差, 测量硅的同位素  $\text{Si}^{29}$ 。用光致发光谱 (PL) 测量样品的光学性质, 激光源为 325nm 的 He-Cd 激光器。

### 3 结果和讨论

图 1(见图版 I) 是样品的表面形貌照片。其中 A 是未掺硅样品, B 和 C 是掺硅样品。生长样品 B 时  $\text{SiH}_4$  的流量为  $0.28\mu\text{mol}/\text{min}$ , 电子浓度为  $1.4 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 。生长样品 C 时  $\text{SiH}_4$  的流量为  $0.70\mu\text{mol}/\text{min}$ , 电子浓度为  $1.7 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 。肉眼观察, 样品 A 无色透明, 样品 B 的表面呈雾状, 样品 C 则不透明。根据 Murakami 等人所报道的结果<sup>[7]</sup>, 用 AlN 作缓冲层, 也能得到电子浓度为  $5 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  以上的 N 型 GaN。但是, 当电子浓度达到  $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  时, 表面将会龟裂; 当电子浓度达到  $5 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  时, 表面将出现 V 形槽。但是我们没有发现这一现象。这或许是由于我们采用低温 GaN 而不是 AlN 作缓冲层造成的差异。Nakamura 用低温 GaN 作缓冲层生长掺硅 GaN, 在电子浓度小于  $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  的范围内也没有在表面发现龟裂和 V 形槽这一现象<sup>[2]</sup>。

图 2 为样品的电子迁移率和电子浓度以及 X 射线双晶衍射的 (0002) 衍射峰的半高宽 (FWHM) 随  $\text{SiH}_4$  的流量的关系。未掺杂 GaN 的室温背景电子浓度为  $3.1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ , 迁移率为  $270\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , FWHM 为 6。随着  $\text{SiH}_4$  的流量增加, 样品的电子迁移率下降。这是因为: 在 GaN 中掺 Si 后, 一方面增加了离化杂质浓度, 加大了离化杂质对电子的散射; 另一方面又降低了 GaN 材料的结晶完整性, 加大了晶格振动对电子的散射 (极射光学声子散射)。这些因素都使电子迁移率降低<sup>[8]</sup>。在  $\text{SiH}_4$  流量小于  $0.28\mu\text{mol}/\text{min}$  时, 电子浓度基本上与  $\text{SiH}_4$  流量成正比, 但 FWHM 基本不变 (从 6 增加到 9)。这说明在低掺杂剂量的情况下, GaN 的结晶学质量随掺杂剂量变化不明显。继续增加  $\text{SiH}_4$  的流量, 样品的电子浓度将趋于饱和。当  $\text{SiH}_4$  流量为  $0.49\mu\text{mol}/\text{min}$ , 样品中电子浓度达到最大, 为  $1.7 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ , 此时电子

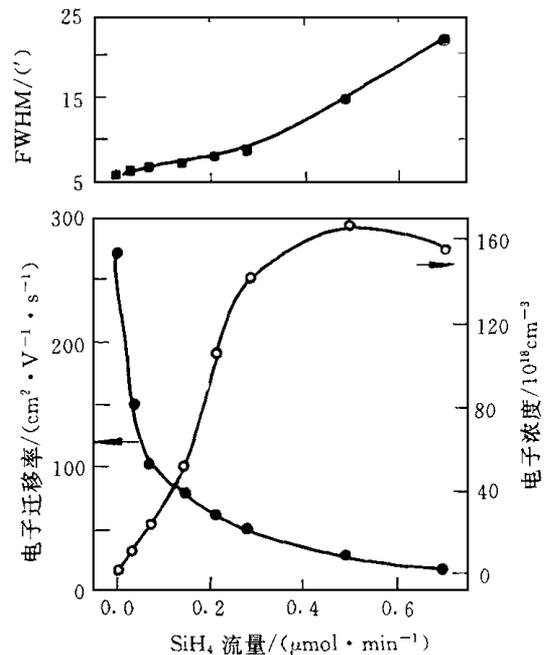


图2 样品的电子迁移率和电子浓度以及 X 射线双晶衍射的 (0002) 衍射峰的半高宽与  $\text{SiH}_4$  的流量的关系

迁移率为  $30\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ . 在  $\text{SiH}_4$  流量大于  $0.28\mu\text{mol}/\text{min}$  时, FWHM 随  $\text{SiH}_4$  的流量增大而急剧增大. 当  $\text{SiH}_4$  流量为  $0.7\mu\text{mol}/\text{min}$  时, FWHM 达到 22. 这说明在高掺杂剂量的情况下, GaN 的结晶学质量降低. 由图 1 也可以看出, 当  $\text{SiH}_4$  流量大于  $0.28\mu\text{mol}/\text{min}$  时, GaN 的表面形貌变粗糙, 这也支持了以上结论.

为了弄清电子浓度的饱和现象的原因, 我们做了 SMS 分析. 发现样品中硅原子浓度随  $\text{SiH}_4$  的流量几乎成线性关系, 样品中硅原子浓度没有饱和. 由于硅本身是两性杂质, 在高掺杂剂量的情况下, 可能有部分硅原子占据氮位, 形成了受主杂质, 造成自补偿, 从而使得电子浓度达到饱和. 在掺杂 III-V 族半导体中, 这一现象很普遍. 如在  $\text{GaAs}^{[19]}$  和  $\text{GaInP}^{[14]}$  中, 当硅掺杂浓度达到  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  量级以上时都会出现了硅的自补偿效应. Yi 在掺硒的 GaN 中发现, 当硒浓度达到  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  时也存在补偿效应<sup>[15]</sup>. 由此我们推测, 掺硅 GaN 中电子浓度饱和是由于硅的自补偿造成的.

图 3 和图 4 分别为不同掺硅浓度的 GaN 在室温 (300K) 和 10K 下的光致发光谱 (见图版 I). 为了峰高可比, 所有的测试条件是一样的. 由图 3 可见, 所有样品在 365nm 附近有一发射峰, 这是与 GaN 的本征跃迁有关的带边发射峰. 另外在 560nm 附近还有一与深能级有关的黄光发射峰. 在室温下, 未掺硅样品 A 有较强的黄光发射, 并且带边发射相对较弱, 而掺硅的样品 B 或 C, 带边发射相对加强, 而黄光发射受到抑制. 在 10K 下, 样品 A 仍有较强的黄光发射, 而样品 B 或 C 的黄光发射则完全被抑制, 只能观察到带边发射. GaN 在掺硅后带边发射加强, 而黄光发射受到抑制. 这与 Murakami<sup>[7]</sup> 和 Nakamura<sup>[2]</sup> 所报道的一致. 另外, 所有样品在 10K 下的黄光发射都比它在室温下要弱得多. 这说明降低温度抑制了黄光的发射.

随着电子浓度增加, PL 谱的带边发射峰一方面其峰值向高能方向移动 (蓝移), 另一方面在低能侧的“拖尾”增加, 造成半高宽 (FWHM) 增加, 如图 5 所示 (见图版 I). PL 谱的带边发射峰峰值蓝移, 这是由于 Burstein 效应引起的<sup>[16]</sup>. 具体地说, 由于电子浓度增加, Fermi 能级移到导带内, 导致导带中的自由电子具有更高的能量. 所以自由电子复合产生的光子也具有更高的能量, 峰值将蓝移. Stern<sup>[17]</sup> 定量地计算宏观光学禁带宽度随电子浓度的变化, 从而计算发光峰值的移动.

$$\Delta E = \left( 1 + \frac{m_c}{m_h} \right) (E_F - 4kT) \quad (1)$$

其中  $\Delta E$  为宏观光学禁带宽度与 GaN 实际的晶体禁带宽度  $E_g$  的差值,  $m_c$  和  $m_h$  分别为有效电子质量和有效空穴质量,  $k$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度,  $E_F$  为 Fermi 能级, 表达式为<sup>[18]</sup>:

$$E_F = \frac{h^2}{2m_c} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} n^{2/3} \quad (2)$$

其中  $h$  为 Planck 常数.

采用  $E_g(\text{室温}) = 3.39\text{eV}^{[1]}$  和  $E_g(10\text{K}) = 3.50\text{eV}^{[19]}$ ,  $m_c = 0.2m_0^{[20]}$ ,  $m_h$  目前还没有准确的测量值, 取  $m_h = 1.0m_0$ , 我们计算了 GaN 在室温 (300K) 和 10K 下 PL 谱的峰值与电子浓度变化的关系 (如图 5 中实线所示). 由图 5 可见, 在室温下, 计算值和实测值能基本符合. 这说明我们的假设是正确的. 但是在 10K 下, 实测值大于计算值, 且与室温电子浓度影响不大. 这是因为在 10K 下, 硅原子完全被冻结呈中性, 样品在 10K 下的电子浓度远小于室温下

的电子浓度所致

随着电子浓度增加, PL 谱的紫外发射峰在低能侧的“拖尾”现象, 这或许是在重掺硅的情况下, 硅施主杂质带将与导带合并。这种现象只有在电子浓度达到

$$n_{\text{min}} = 3 \times 10^{23} (m_e/m \epsilon_0)^3 \text{cm}^{-3} \quad (3)$$

时才可能发生<sup>[21]</sup>。其中  $\epsilon_0$  是低频介电常数, 取  $\epsilon_0 = 9.5$ <sup>[20]</sup>,  $m_e = 0.2m$ , 得到  $n_{\text{min}} \sim 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。当 GaN 中电子浓度达到  $\sim 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  时, 硅杂质带将与导带合并, 禁带宽度将减小, 造成带边发射峰的“拖尾”现象。

## 4 结论

研究了用金属有机物气相外延(MOVPE)方法在蓝宝石衬底上生长掺硅氮化镓的生长方法, 发现了在硅烷掺杂剂流量较高的情况下, 氮化镓的电子浓度趋于饱和现象, 并对这一现象作了解释。分析了高浓度掺硅氮化镓的光致发光谱中带边发射峰的蓝移和低能侧的拖尾现象。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, *Appl Phys Lett*, 1969, **15**: 327.
- [ 2 ] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Jpn. J. Appl Phys*, 1992, **31**: 2883.
- [ 3 ] N. Koide, H. Kato, M. Sassa *et al.*, *J. Cryst Growth*, 1991, **115**: 639.
- [ 4 ] A. E. Wickenden, L. B. Rowland, K. Doverspike *et al.*, *J. Electron Mater.*, 1995, **24**: 1547.
- [ 5 ] N. Kaneda, T. Detchprohm, K. Hiramatsu *et al.*, *Jpn. J. Appl Phys*, 1996, **35**: L468.
- [ 6 ] 王晓晖, 刘祥林, 汪度, 等, *半导体学报*, 1997, **18**: 867.
- [ 7 ] H. Murakami, T. A. Sahi, H. Amano *et al.*, *J. Cryst Growth*, 1991, **115**: 648.
- [ 8 ] D. L. Rode and D. K. Gaskill, *Appl Phys Lett*, 1995, **66**: 1972.
- [ 9 ] S. Chichibu, A. Iwai, S. Matsumoto *et al.*, *Appl Phys Lett*, 1992, **60**: 489.
- [ 10 ] E. Veuhoff, T. F. Kuech and B. S. Meyerson, *J. Appl Phys*, 1986, **60**: 1648.
- [ 11 ] T. F. Kuech, E. Veuhoff and B. S. Meyerson, *J. Cryst Growth*, 1984, **68**: 48.
- [ 12 ] N. Furuhashi, K. Kakimoto, M. Yoshida *et al.*, *J. Appl Phys*, 1988, **64**: 4692.
- [ 13 ] T. Tanabe, H. Matsubara, A. Saegusa *et al.*, *J. Cryst Growth*, 1994, **145**: 408.
- [ 14 ] H. Hotta, I. Hino and T. Suzuki, *J. Cryst Growth*, 1988, **93**: 618.
- [ 15 ] G. C. Yi and B. W. Wessels, *Appl Phys Lett*, 1996, **69**: 3028.
- [ 16 ] E. Burstein, *Phys Rev.*, 1954, **93**: 632.
- [ 17 ] F. Stern and R. M. Talley, *Phys Rev.*, 1955, **100**: 1638.
- [ 18 ] 黄昆原著, 韩汝琦改编《固体物理学》, 高等教育出版社, 1998年10月出版。
- [ 19 ] B. Monemar, *Phys Rev B*, 1974, **10**: 676.
- [ 20 ] A. S. Barker and M. Ilegems, *Phys Rev B*, 1973, **7**: 743.
- [ 21 ] F. Stern, *J. Appl Phys*, 1961, **32**: 2166.

## MOVPE Growth and Characterization of Silicon Doped GaN

Liu Xianglin, Wang Lianshan, Lu Dacheng, Wang Du, Wang Xiaohui, Lin Lanying

*(Laboratory of Semiconductor Material Sciences, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)*

Received 2 March 1998, revised manuscript received 24 May 1998

**Abstract** Silicon doped GaN films on sapphire have been grown by metalorganic vapor phase epitaxy. It is found that the electron concentration of the films saturates at high dosage of silane dopant. The electrical, optical, crystalline and morphological properties of the films have been studied.

**PACC:** 7220F, 7855, 8110B, 8115H