

化学计量比的偏离对 GaN 的结晶品质及光电性能的影响*

江风益 姚冬敏 莫春兰 王立 李鹏 熊传兵 彭学新

(南昌大学材料科学研究所, 南昌 330047)

摘要: 用 X 射线光电子能谱对 MOCVD 生长的未故意掺杂 GaN 单晶薄膜进行 N、Ga 组份测试, 同时用 RBS/Channeling、Hall 测量和光致发光技术对样品进行结晶品质及光电性能研究. 结果表明 N 含量相对低的 GaN 薄膜, 其背景载流子浓度较高, 离子束背散射沟道最小产额比 χ_{\min} 较小, 带边辐射复合跃迁较强. 在 N 含量相对低的 GaN 薄膜中易形成 N 空位, N 空位是导致未故意掺杂的 GaN 单晶薄膜呈现 n 型电导的主要原因; N 空位本身对离子束沟道产额没有贡献, 但它能弛豫 GaN 与 Al_2O_3 之间的晶格失配, 改善生长的 GaN 薄膜的结晶品质.

关键词: GaN; X 射线光电子能谱; RBS/沟道; 光致发光; Hall 测量

PACC: 6855; 7920N; 8280; 7360; 7855

中图分类号: TN304.2³

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)06-0746-05

1 引言

GaN 作为一种直接宽带隙半导体而被人们广泛地研究, 并且已被制造出了蓝、绿色发光二极管和蓝色激光器等光电子器件^[1,2]. 尽管有几种 GaN 基器件已经实现商品化, 但在 GaN 材料的质量表征方面还存在着不少问题, 不同的表征结果难以得到统一的解释. 目前很难获得理想晶格匹配的衬底材料用于 GaN 晶体薄膜的生长, 通常是在高晶格失配的衬底(如 Al_2O_3) 上生长, 并以低温条件下生长的多层多晶 AlN 或 GaN 为缓冲层^[3,4]. 缓冲层在衬底表面提供稠密的成核粒, 同时会使得最初生长的约一百个 nm 厚的薄膜晶格结构杂乱, 并且在最后生长的 GaN 薄膜中引进高密度的位错和其他结构缺陷^[5]. 在 GaN 中, N_2 的平衡分压很高, 在典型的 MOCVD 法生长温度 1000°C 时为 20bar^[6]. 且 N 空位 (V_N) 的形成能低于禁带宽度, 因此, 很容易在薄膜中产生 N 空位^[7]. 一般情况下, MOCVD 的生长环境不能满足 N_2 平衡分压的要求. 因此, 抑制 N 空

位的形成有一定的难度. 有关 N 空位的性质, 已有许多科研工作者进行了探讨. 在实验中, 未故意掺杂的 GaN 外延层总是呈现 n 型, 其导电电子浓度在室温下约为 $10^{17}\text{--}10^{20}\text{cm}^{-3}$, 远大于外延层中所测得的杂质浓度^[8,9]. 这表明, 外延层中的高背景载流子浓度来源于本征缺陷. 许多人认为未故意掺杂 GaN 中的残余施主是 N 空位^[8-12]. 文献[13, 14] 认为, V_N 缺陷能级在导带边缘以下 30—40meV. 高压光学实验证明块状 GaN 中残余施主是 V_N ^[11]. Look 等人^[15] 用 0.7—1MeV 的高能电子照射 GaN 外延层, 以期产生浅施主和深的或浅的受主, 结果表明, V_N 是一个浅施主, 其离化能为 $64 \pm 10\text{meV}$. Yang 等人^[16] 在 MBE 生长 GaN 的过程中, 通过研究 NH_3 量与 GaN 的载流子浓度关系得到了 V_N 是施主的实验证据. 本文采用 X 射线光电子能谱分析技术对未故意掺杂的 GaN 薄膜进行 N、Ga 成分分析, 结果表明薄膜中 N 的含量对电子浓度影响很大. N 多 Ga 少, GaN 薄膜背景载流子浓度降低, N 少 Ga 多, GaN 的背景载流子浓度升高. 另外, 对样品进行卢瑟福背散射和光致发光测试, 结果表明 N 和 Ga 的化学计量比的偏离对 GaN 薄膜的结晶品质和发光

* 国家“863”新材料领域(715-001-0012)、国家自然科学基金(69676019)和江西省跨世纪人才基金等资助项目.

江风益 男, 1963 年出生, 教授, 当前从事 GaN 发光材料及器件研究工作.

2000-05-26 收到, 2000-08-09 定稿

性能有显著的影响。

2 实验

本文采用的未故意掺杂的 GaN 样品是以我们自行研制的立式 MOCVD 系统生长的。生长时,以 (0001) 面 Al_2O_3 为衬底,以 NH_3 、TMGa 分别作为 N 源和 Ga 源。GaN 外延膜的生长采用两步生长法进行,即先低温 (520°C) 生长一薄层 GaN 缓冲层,厚度约 15nm,再升高温度到 1060°C ,重新结晶 6min,然后生长 GaN 外延膜。

样品的 X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 简称 XPS) 是在信息产业部电子材料天津检测中心进行的, XPS 能谱仪是美国 PE 公司生产的,型号为 PHI5300ESCA,采用的是 Mg 的 $\text{K}\alpha$ 线,功率为 250W。

样品单晶膜的 RBS/Channeling 图谱是在中国科学院上海原子核研究所核分析技术开放实验室测试的。测试时用的离子束是能量为 2.8MeV 的 He^+ ,背散射角为 170° 。

样品的光致发光谱 (PL 谱) 的激发光源是 He-Cd 激光器 325nm 线 (15mW),发射光经光栅单色仪分光,由光电倍增管接收后,通过计算机采样收集数据。

样品的电学参数是用范得堡霍耳方法测量的。

3 实验结果与分析

3.1 X 射线光电子能谱

图 1 是 GaN/ Al_2O_3 的典型 XPS 谱。根据 XPS 光电子谱峰强度,可确定样品表面元素的相对含量。在此,我们采用峰面积表示峰强度,峰面积可从电子能谱中采用计算机专用软件计算得到。求元素的相对含量采用的是灵敏度因子法。在本实验中, $\text{Ga}3d$ 的灵敏度因子为 0.332, $\text{N}1s$ 的为 0.42。我们得到了几个 GaN 样品的 N、Ga 相对含量比,其结果列于表 1。值得指出的是,用 XPS 测量 GaN 的化学计量比存在较大误差 (通常约 10%),但是用同样的测试条件所测得的样品的相对含量是可以比较的。

3.2 化学计量比对背景载流子浓度的影响

到目前为止,据我们所知还没有文献报道用 XPS 和 Hall 研究 GaN 的 N 含量与背景载流子浓

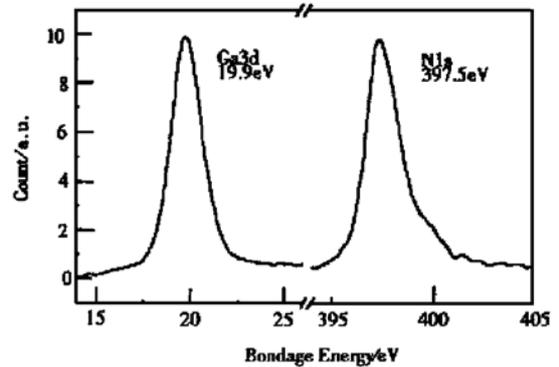


图 1 GaN/ Al_2O_3 外延膜的典型 XPS 谱 (样品 # 2)

FIG. 1 Typical XPS Spectra of GaN Epilayers on Sapphire Substrate (Sample # 2)

度的依赖关系。本文使用范得堡 Hall 方法测试样品的背景载流子浓度,其值列于表 1 中。以 N 含量为横轴、背景载流子浓度为纵轴,得到 GaN 背景载流子浓度与 N 含量的关系曲线。见图 2。从图 2 可清楚地看见:随着 N 含量的降低,背景载流子浓度升高。

表 1 GaN 薄膜中的 N、Ga 含量比与背景载流子浓度

Table 1 Stoichiometry and Background Carrier Concentration in GaN Epilayers

样品编号	N 含量 /%	Ga 含量 /%	室温背景载流子浓度 / 10^{17}cm^{-3}
# 1	46.51	53.49	24
# 2	47.09	52.91	5
# 3	49.1	50.9	2.1
# 4	49.51	50.49	1.83
# 5	51.54	48.46	1.18

在理想的纤锌矿 GaN 薄膜中, N、Ga 原子之比

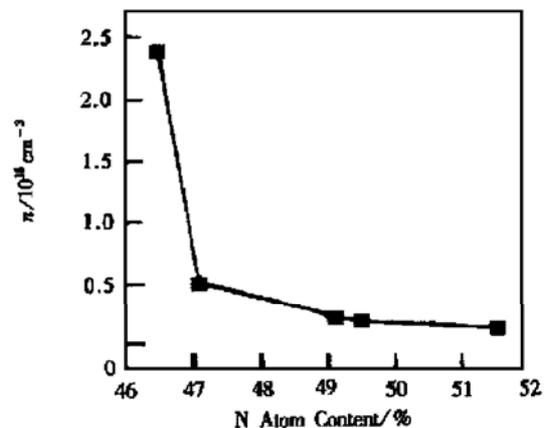


图 2 GaN 薄膜中的背景载流子浓度和 N 含量的关系

FIG. 2 Dependence of Background Carrier Concentration on N Atom Content in GaN Films

为 1:1. 但实际生长出来的 GaN 单晶薄膜, N、Ga 原子之比往往不是理想的化学计量比. 从表 1 中可以看到, 五个样品的 N、Ga 的化学计量比都不是理想配比, 前四个样品薄膜中, Ga 的含量均高于 N 的含量. 在未故意掺杂的 GaN 薄膜中, 在富 Ga 的情况下, 很容易形成 N 空位. Ga 的含量越高于 N 的含量, 薄膜中的 N 空位浓度自然就越高. 将 XPS 结果与电学参数相对照, 我们不难发现, N 空位浓度越高的样品, 其背景载流子浓度越高. 高浓度的 N 空位导致了 GaN 膜的高背景载流子浓度, 表明 N 空位在未故意掺杂的 GaN 薄膜中是一个施主, 而且是导致未故意掺杂 GaN 薄膜呈现 n 型电导的主要原因, 这与文献所报道的结果相符^[11-15, 17].

3.3 化学计量比对 RBS/Channeling 谱的影响

图 3 是三个不同 GaN 样品的卢瑟福背散射/沟道谱(RBS/Channeling). 其中图 a、b、c 所表示的样品的 N 含量分别为 46.51%、49.1% 和 49.51%, Ga 的含量分别为 53.49%、50.9% 和 50.49%. 三个样品的最小产额比(χ_{\min})依次为 1.5%、3.3% 和 4.3%. 而在 N 含量为 51.54% 样品的 RBS 实验中, 很难找到沟道谱(图中未画出). 很显然, N 含量相对低的样品(如 a 图)的沟道谱比 N 含量高的样品(如图 c)的沟道谱要好得多. 样品 a 的沟道产额随入射粒子深度的增加只是轻微地上升, 接近 GaN 与 Al_2O_3 的交界面时, 沟道产额也增加不大, 与随机产额之比(界面附近最小产额比)仅为 12%; 而 c 样品的沟道产额从 GaN 表面开始就上升较快, 接近 GaN 与 Al_2O_3 的交界面时, 最小产额比高达 25%, 是 a 样品在交界面处的最小产额比的二倍多. 这表明 N 含量相对低的样品的结晶品质好于 N 含量相对高的样品.

对于上述实验结果, 我们提供了这样一种解释: 众所周知, 以 Al_2O_3 为衬底生长 GaN 时, 由于这两者之间存在很大的晶格失配(13.8%), 不可避免地在 GaN 薄膜中引进大量的位错和缺陷, 这些位错和缺陷的存在会影响薄膜的沟道产额; N 空位在 GaN 薄膜中是一种点缺陷, 其本身对背散射沟道产额并无多大贡献, 但它却能弛豫衬底 Al_2O_3 与外延层 GaN 之间的晶格失配, 使晶格原子在(0001)晶向上排列更加有序, 从而改善最后所生长的 GaN 薄膜的结晶品质, 使得 GaN 的最小产额比降低. 我们前期的研究工作表明, RBS/沟道、X 射线双晶衍射和

光致发光三种技术对未故意掺杂的 GaN 样品的性能表征结果一致^[18]. 这种空位多反而结晶品质好的现象可能是在大晶格失配的衬底上生长单晶膜所特有的现象.

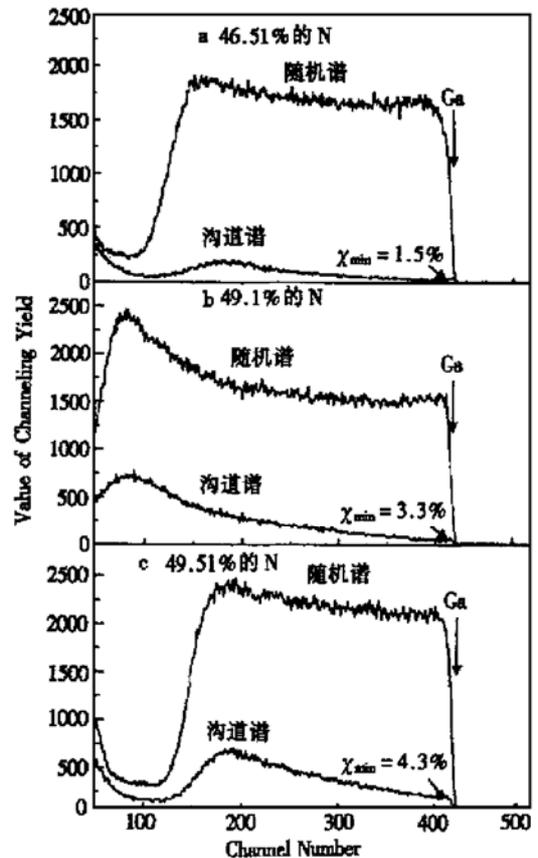


图 3 MOCVD 生长的三个 GaN/ Al_2O_3 样品的随机谱和沟道谱. 其中样品 a 的含 N 量为 46.51%, b 的含 N 量为 49.1%, c 的含 N 量为 49.51%.

FIG. 3 Rutherford Backscattering/Channeling Spectra of Three GaN Samples. The N atom contents in three GaN films are 46.5%, 49.1% and 49.51%, respectively.

3.4 化学计量比对光致发光谱的影响

图 4 是几个 GaN 样品在室温下的光致发光谱(PL). 其中曲线 a 的 N 含量为 46.51%, 曲线 b 的为 49.10%, 曲线 c 的为 49.51%. 三个样品的带边峰均位于 364.5nm (3.4eV) 处. 除此之外, 三个样品的 PL 谱均出现一蓝带(约 420nm (2.95eV) 处)和一微弱的黄带(中心为 560nm (2.2eV) 的宽带). 而 N 含量为 51.54% 样品的 PL 谱的带边发射和蓝带均很弱(图中未画出). 有关蓝带发射, 我们前期工作归结于导带电子到某受主能级的发光^[19]. 从带边发射强度可以

看到, N 含量低的 GaN 薄膜带边峰较强, 而 N 含量高的, 带边峰较弱, 即 V_N 多的 GaN 薄膜带边峰较强. V_N 是一个浅施主能级, 其能级位置已有许多人进行过研究, 但不同研究小组采用不同的方法得到的数值不尽相同. Tanlsey 等人^[17]认为与 V_N 有关的三个电子态约位于导带下 30meV、100meV 和 0.4eV 处, 而 Look 等人^[15]又得到 V_N 的离化能约为 $64 \pm 10\text{meV}$. 这里我们把样品中的带边峰归结为 V_N 与价带空穴的辐射复合跃迁, 并根据文献[13]取 GaN 的 $E_g = 3.432\text{eV}$ (室温), 得到 V_N 的离化能约为 32meV, 与 Tanlsey 等人的结果比较接近.

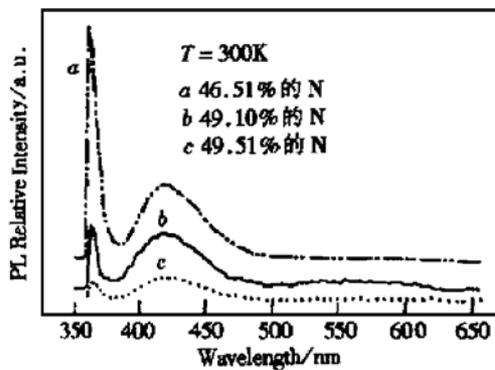


图 4 样品的光致发光光谱 其中曲线 a 样品的 N 含量为 46.51%; b 为 49.10%; c 为 49.51%.

FIG. 4 Room-Temperature Photoluminescence Spectra of the Samples The N atom contents in three GaN films are 46.51%, 49.1% and 49.51%, respectively.

4 结论

对 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底上生长的未故意掺杂的 GaN 单晶薄膜进行了 X 射线光电能谱、RBS/沟道、光致发光和 Hall 测量, 结果表明 N 含量相对低的 GaN 薄膜, 其背景载流子浓度较高, RBS/Channeling 谱的最小产额较小, 而且带边辐射复合跃迁较强. 结果分析认为, 在 N 含量相对低的 GaN 薄膜中易形成 N 空位, N 空位是导致未故意掺杂的 GaN 单晶薄膜呈现 n 型电导的主要原因; N 空位本身对沟道产额没有贡献, 但它能弛豫 GaN 与 Al_2O_3 之间的晶格失配, 从而改善最后所生长的 GaN 薄膜的结晶品质. N 含量相对低的 GaN 薄膜, 最小沟道产额比小.

致谢 感谢信息产业部电子材料天津检测中心的任

殿胜先生在 XPS 测试和分析方面给予的帮助; 感谢中国科学院上海核分析技术开放实验室的谢东珠博士在 RBS/Channeling 谱的测试和分析方面给予的帮助.

参考文献

- [1] Nakamura S., Mukai T. and Senoh M., Candela-Class High-Brightness InGaN/AlGaIn Double-Heterostructure Blue-High-Emitting Diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64** (13): 1687—1689.
- [2] Nakamura S., Senoh M., Nagahama S. *et al.*, Room-Temperature Continuous-Wave Operation of InGaIn Multi-Quantum-Well Structure Laser Diodes with a Lifetime of 27 Hours, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70** (11): 1417—1419.
- [3] Akasaki I., Amano H., Koide Y. *et al.*, Effects of AlN Buffer Layer on Crystallographic Structure and on Electrical and Optical Properties of GaN and $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0 < x \leq 0.4$) Films Grown on Sapphire Substrate by MOVPE, *J. Cryst. Growth*, 1989, **98** (1/2): 209—219.
- [4] Nakamura S., GaN Growth Using GaN Buffer Layer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30** (10A): L1705—1707.
- [5] Hiramatsu K., Itoh S., Amano H. *et al.*, Growth Mechanism of GaN Grown on Sapphire with AlN Buffer Layer by MOVPE, *J. Cryst. Growth*, 1991, **115** (1—4): 628—633.
- [6] Akasaki I. and Amano H., Widegap Column-III Nitride Semiconductors for UV/Blue Light Emitting Devices, *Journal of Electrochemical Society*, 1994, **141** (8): 2266—2271.
- [7] Yang Z., Li L. K. and Wang W. L., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1996, **395**: 169.
- [8] Maruska H. P. and Tietjen J. J., The Preparation and Properties of Vapor-Deposited Single-Crystal-Line GaN, *Appl. Phys. Lett.*, 1969, **15** (10): 327—329.
- [9] Ilegems M. and Montgomery M. A., Electrical Properties of n-Type Vapor-Grown Gallium Nitride, *J. Phys. Chem. Solids*, 1973, **34** (5): 885—895.
- [10] Monemar B. and Lagerstedt O., Properties of VPE-Grown GaN Doped with Al and Some Iron-group Metals, *J. Appl. Phys.*, 1979, **50** (10): 6480—6491.
- [11] Perlín P., Suski T., Teisseyre H. *et al.*, Towards the Identification of the Dominant Donor in GaN, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**: 296—299.
- [12] Glaser E. R., Kennedy T. A., Crookham H. C. *et al.*, Observation of Optically Detected Magnetic Resonance in GaN, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**: 2673—2675.
- [13] Neugebauer J. and C. G. van de Walle, Atomic Geometry and Electronic Structure of Native Defects in GaN, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**: 8067—8070.
- [14] Boguslawski P., Briggs E. L. and Bernholc J., Native Defects in Gallium Nitride, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**: 17255—17258.

- [15] Look D. C., Reynolds D. C. and Hemsley J. W., Defect Donor and Acceptor in GaN, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**(12): 2273—2276.
- [16] Yang Z., Li, Alperin J. and Wang W. I., Nitrogen Vacancy as the Donor: Experimental Evidence in the Ammonia-Assisted Molecular Beam Epitaxy of GaN, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(10): 3474—3476.
- [17] Tansley T. L. and Egan R. J., Point-Defect Energies in the Nitrides of Aluminum, Gallium and Indium, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**: 10942—10950.
- [18] YAO Dongmin, XIN Yong, WANG Li, LI Shutu, XIONG Chuanbing, PENG Xuexin, LIU Nianhua and JIANG Fengyi, *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, **21**(5): 437—440 (in Chinese)[姚冬敏, 辛勇, 王立, 李述体, 熊传兵, 彭学新, 刘念华, 江风益, *半导体学报*, 2000, **21**(5): 437—440].
- [19] LI Shutu, WANG Li, XIN Yong, PENG Xuexin, XIONG Chuanbing, YAO Dongmin and JIANG Fengyi, *Chinese Journal of Luminescence*, 2000, **21**(1): 29—32 (in Chinese) [李述体, 王立, 辛勇, 彭学新, 熊传兵, 姚冬敏, 江风益, *发光学报*, 2000, **21**(1): 29—32].

Influence of Deviation from Stoichiometry on Crystalline Qualities and Optoelectronic Properties of MOCVD GaN*

JIANG Feng-yi, YAO Dong-min, MO Chun-lan, WANG Li, LI Peng,
XIONG Chuan-bing and PENG Xue-xin

(Institute of Materials Science, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: The stoichiometry of GaN layers was determined using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), while the crystalline qualities and optoelectronic properties were measured by Rutherford Backscattering (RBS) and ion channeling measurements, Van der Pauw Hall method and photoluminescence (PL), respectively. The results indicate that as the atom concentration in GaN layer decreases, background electron concentrations will increase but the value of χ_{\min} (the ion channeling minimum yield) decrease, at the same time, the intensity of the PL band edge emission become strong. The phenomena can be explained as follows, nitrogen vacancies are formed easily in the Ga-rich GaN films and the high background carrier concentration clearly results from a high concentration of the nitrogen vacancies; V_N can relax the lattice mismatch between the sapphire substrate and as-grown GaN and can improve crystalline qualities of the GaN films.

Key words: GaN; XPS; RBS/channeling; PL; Hall measurement

PACC: 6855; 7920N; 8280; 7360; 7855

Article ID: 0253-4177(2001)06-0746-05

* Project Supported by National High Technology (863) Research and Development Program of China(715-001-0012), by National Natural Science Foundation of China (69676019) and by Foundation for Scientists Going Beyond the Century in Jiangxi Province.

JIANG Feng-yi male, born in 1963, professor. His research fields in nitride materials and devices.

Received 26 May 2000, revised manuscript received 9 August 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics