

Mg 掺杂对 AlGa_N 薄膜特性的影响^{*}

冯 倩¹⁾²⁾ 王峰祥²⁾ 郝 跃²⁾

¹⁾ 西安电子科技大学技术物理学院, 西安 710071)

²⁾ 西安电子科技大学微电子研究所, 西安 710071)

(2003 年 9 月 9 日收到, 2004 年 1 月 16 日收到修改稿)

利用高精度 x 射线衍射和拉曼散射光谱, 对 MOCVD 生长的不同 Mg 掺杂量的 AlGa_N 薄膜的 *c* 轴晶格常数、摇摆曲线和拉曼频移进行测量发现: 当 Mg 掺杂剂量较小时, *E*₂ 模式向低频方向漂移表明张力应力有所增加, 但是摇摆曲线和 A₁(LO) 模式半高宽减小表明薄膜质量有所提高. 随着 Mg 掺杂剂量的增加, *E*₂ 模式反向漂移表明此时薄膜中存在压力应力, 同时薄膜质量有所下降. 最后根据拉曼频移和应力改变进行拟合得出相应的线性表达式为 $\Delta\sigma = -0.298 + 0.562 \cdot \Delta E$.

关键词: AlGa_N:Mg, 异质外延, x 射线衍射, 拉曼散射

PACC: 7830, 6855, 6110

1. 引 言

纤锌矿结构的 GaN 基半导体 (GaN, InGa_N 以及 AlGa_N) 具有禁带宽度大、击穿电场高、电子饱和速度高、热导率大、物理化学性能稳定等诸多优点, 被广泛地用于光电子、高温和高功率器件^[1]. 为了对光子和电流有更好的限制作用, 通常都会在 InGa_N/GaN 多量子阱 LED 或者 LD 的顶部外延低 Al 掺杂的 AlGa_N 覆盖层^[2] 或者在外延 Ga_N 薄膜之前, 采用 AlGa_N 作为缓冲层. 这样不仅可以避免裂纹的产生, 而且也可以用作 AlGa_N/GaN 光电器件的缓冲层或者宽禁带窗口^[3]. 但是 AlGa_N 薄膜 p 型材料的浓度仍是尚未解决的一个问题, p 型浓度过低一方面增加了器件的体电阻, 另一方面也不利于抑制有源区的电子向 p 区溢出以及加强 p 区的空穴向有源区注入^[4]. 本文利用高精度 x 射线衍射和拉曼散射光谱对 AlGa_N:Mg 和未掺杂 AlGa_N 薄膜进行对比研究, 根据拉曼频移和应力改变进行拟合得出相应的线性表达式.

2. 实验及其样品

本文所用的 AlGa_N:Mg 样品是在 Al₂O₃(0001) 衬

底上生长的. NH₃, TMGa, TMAI, CP₂Mg 分别作为 N 源、Ga 源、Al 源和 Mg 源, 其中 CP₂Mg 的流量分别为 0.15 μmol (样品 A), 0.22 μmol (样品 B) 和 0.35 μmol (样品 C). 反应室压强为 2×10^4 Pa, H₂ 作为载气. AlGa_N 薄膜的生长采用两步生长法进行: 首先在 550℃ 生长约 25 nm 的低温 Ga_N 缓冲层, 然后升温到 1040℃ 外延生长 AlGa_N:Mg 薄膜, 生长完成后在 680℃ 的 N₂ 环境中高温退火 20 min, 样品厚度约为 2.2 μm. 为了进行对比还在同样的工艺条件下外延了厚度为 2.2 μm 的未掺杂 AlGa_N 薄膜样品. AlGa_N 薄膜的 Al 组分 (10%) 可根据 Vegard 定律计算得到.

实验中所用拉曼测试系统的光源为 Ar⁺ 激光器, 激发波长为 325 nm 谱线, 激发功率为 100 mW, 聚焦后垂直样品表面入射, 收集背散光, 经过 SPEX1403 型光谱仪, 再通过计算机采集并输出谱型结果, 测试是在室温下进行, 扫描范围为 100—1500 cm⁻¹, 测试精度为 1.0 cm⁻¹.

3. 结果分析与讨论

图 1(a) 为四个样品 *c* 轴晶格常数的 HRXRD 测量谱线. 从图中可以看出外延 AlGa_N 样品的衍射峰峰位存在差异: 未掺杂 (34.67°), 样品 A (34.696°),

^{*} 国家重大基础研究项目 (973 计划批准号 2002CB3119), 国防预研项目 (批准号 41308060106) 和西安电子科技大学青年科研工作站项目 (批准号 03002#) 资助的课题.

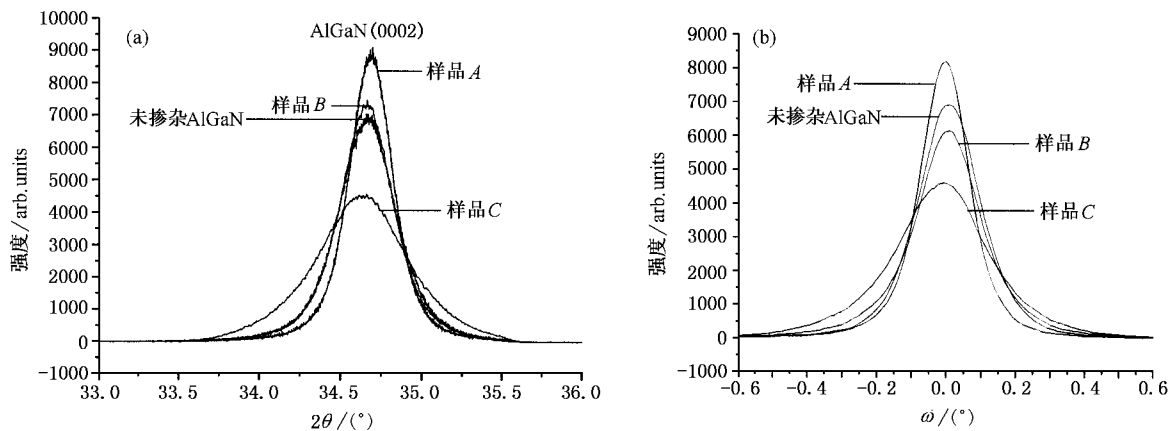


图1 样品的 x 射线衍射图谱 (a) 未掺杂 AlGaIn 和 AlGaIn :Mg 样品 $\theta/2\theta$ 测量谱 ;(b) 未掺杂 AlGaIn 和 AlGaIn :Mg 样品摇摆曲线测量谱

样品 B (34.668°) 和样品 C (34.662°) 据此计算出 c 轴的晶格常数分别为 (0.51705nm , 0.51668nm , 0.51708nm 和 0.51717nm) 根据

$$\epsilon = \frac{c - c_0}{c_0},$$

$$\sigma = \epsilon \cdot \frac{B}{\nu}.$$

可以计算出 Mg 掺杂对 AlGaIn 薄膜应力的影响^[5], c 和 c_0 分别为掺杂 Mg 和未掺杂情况下 AlGaIn 薄膜的晶格常数, B 为体积模量 200GPa , ν 为泊松比 0.23 . 由于 Mg 掺杂引起 AlGaIn 薄膜应力的变化分别为 -0.627GPa , 0.0454GPa 和 0.193GPa (负号代表张力应力). 除此以外, 我们对样品 (0002) 衍射面进行了摇摆曲线的测量 (如图 1(b) 所示), 未掺杂 AlGaIn 的半高宽为 $12'$, 其余样品分别为 $9.6'$, $12.6'$, $18'$. 利用 SIMS 对样品 A, B, C 进行测量得到各样品的 Mg 掺杂浓度为 $5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$, $1 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 和 $4 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$. 根据以上测量数据可以看出: 当 Mg 掺杂量较小时, 薄膜质量有所提高但是会引发更多的张力应力, 随着掺杂量的增加, 薄膜质量又会下降, 此时薄膜中的应力也由张力转换为压力. 该现象与 GaN 薄膜中掺 Mg 有很大的区别^[6,7]. 因此我们认为这是由于 Mg 原子和 Al 原子的共同作用才导致这样的结果, 有关机理将进一步探讨.

为了进一步了解 Mg 掺杂对 AlGaIn 薄膜结构和所处应力状态的影响, 我们对样品进行了拉曼光谱测试 (图 2). 由于 GaN 和 AlN 的稳定相均是纤锌矿结构, 所以 AlGaIn 亦被认为是纤锌矿结构, 满足 C_{6v} 对称, 总共存在六种拉曼激活模: 两个 E_2 (高频和低频支), $E_1(\text{TO})$, $E_1(\text{LO})$, $A_1(\text{TO})$ 和 $A_1(\text{LO})$, 但是在

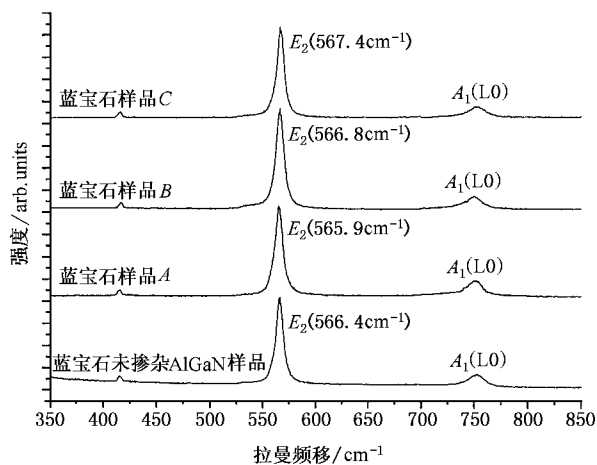


图2 AlGaIn 薄膜样品的拉曼散射

入射光平行于 c 轴的背散射下, 根据拉曼散射的选择定则, 只允许 $A_1(\text{LO})$ 模和 E_2 模出现^[8]. 在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 型的三元固溶体中, 声子模式可能有两种行为: 单模型和双模型, 尽管有人^[9]认为 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜的 E_2 模式是双模行为, 但对于我们的样品 ($x < 0.3$), 实验报道表明 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜具有单模行为^[10,11]. 从图 2 中可以看出未掺杂 AlGaIn 薄膜的 E_2 模式位于 566.4cm^{-1} 处, 当 Mg 掺杂量较小时, E_2 模式向低频方向漂移 (样品 A: 565.9cm^{-1}), 随着掺杂量的增加向高频方向漂移 (样品 B: 566.8cm^{-1} 和样品 C: 567.4cm^{-1}), 该结果与前面的应力计算结果相一致, 但是我们在 GaN :Mg 实验的过程中发现, 当 CP_2Mg 的流量分别为 $0.15\mu\text{mol}$, $0.22\mu\text{mol}$ 和 $0.35\mu\text{mol}$ 时, 样品的 E_2 模式分别位于 569cm^{-1} , 570cm^{-1} 和 570.5cm^{-1} , 因此随着 Mg 掺杂量的增加, E_2

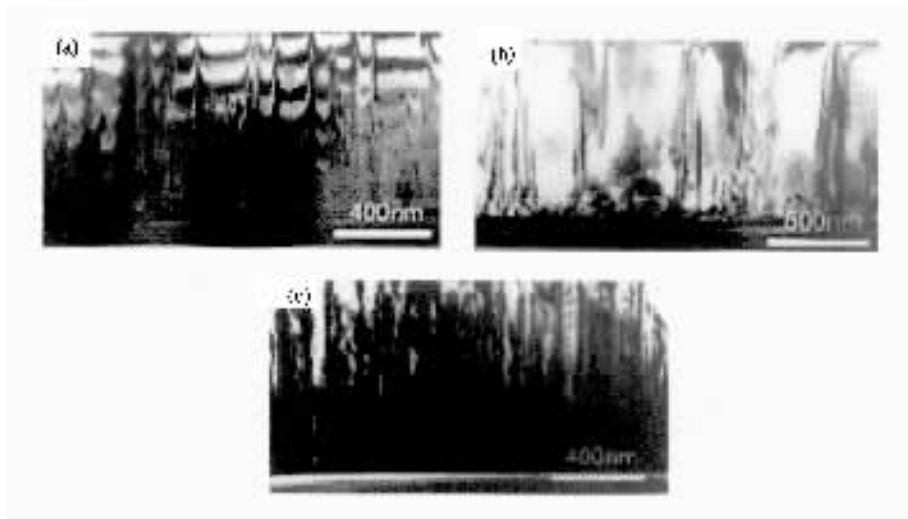


图3 样品横截面的 TEM 分析(a)未掺杂 AlGa_N 样品 (b)样品 A (c)样品 C)

模式单调向高频方向漂移,这与 Mg 在 AlGa_N 样品中的情况有所不同.我们认为这种差异与 Al 原子的特性有关:尽管 Mg 原子的共价半径比较大,当 Mg 替代 Ga 或者 Al 原子时会在薄膜中引入压力应力作用,但是此时 AlGa_N 薄膜是在低温 GaN 缓冲层上生长的,它们之间存在着晶格常数不匹配,因此 AlGa_N 薄膜中会有张应力存在;另外在 GaN 低温缓冲层上外延 AlGa_N 薄膜,Al 原子或者含 Al 分子的扩散长度会比较小,因此最初生长的 AlGa_N 小岛尺寸也比较小导致 AlGa_N 薄膜具有较高的位错密度^[12].在这种情况下进行 Mg 掺杂,一方面 Mg 原子的确可以在薄膜中引入压力应力,但是 Mg 还具有表面活性剂的作用,可以通过降低外延层表面能而改变 Al 元素的表面活性,因此较小剂量的 Mg 掺杂可以促使最初 AlGa_N 小岛的尺寸增加,减小外延薄膜中的位错密度(如图 3(b)所示),致使生长完成后的降温过程中更多的张应力无法释放,而 Mg 掺杂引入的压应力不足以补偿,因此 E_2 模式向低频方向漂移,随着 Mg 掺杂剂量的增加,它在薄膜中引入的压力应力占主要地位,因此 E_2 模式向高频方向漂移,同时也会引入更多的位错(如图 3(c)所示),其次所有样品的 A_1 (LO)模式均位于 750cm^{-1} 处与衬底的另一模式相重合,相应于 Mg = $0.15\mu\text{mol}$, $0.22\mu\text{mol}$ 和 $0.35\mu\text{mol}$ 的掺杂剂量,其半高宽数值分别为 23.9cm^{-1} , 29.5cm^{-1} , 41.7cm^{-1} ,而未掺杂 AlGa_N 的半高宽为 27.2cm^{-1} .假设衬底模式对所有样品的影响是相同的,那么 A_1 (LO)模式半高宽的变化则由 AlGa_N 薄膜所决定.由于所测得的 AlGa_N 薄膜载流子浓度较低,均小于 10^{18}cm^{-3} ,因此该变化不可能是载流子引起

的电声子相互作用的结果,而是和薄膜质量相联系:当 Mg 掺杂剂量较小时,它所引起的位错密度增加小于 AlGa_N 晶核尺寸增加导致的位错密度减小,因此总的效果表现为半高宽减小,薄膜质量有所提高;随着掺杂浓度的增加,情况刚好相反,因此薄膜质量下降,半高宽变宽.如果将 AlGa_N:Mg 薄膜的拉曼频移和应力变化联系起来,我们就将得到由于 Mg 掺杂引发的综合效应的表达式为 $\Delta\sigma = -0.298 + 0.562 \cdot \Delta E$ (如图 4 所示), $\Delta\sigma$ 为应力变化量,单位为 GPa, ΔE 为拉曼频移,单位为 cm^{-1} .

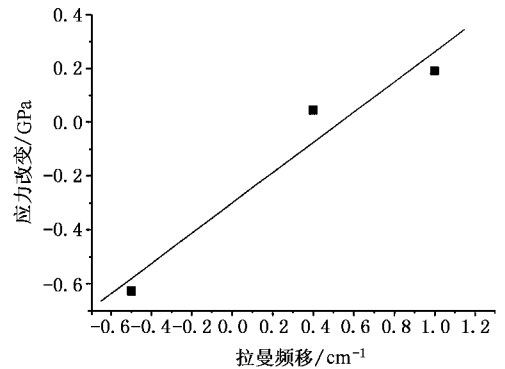


图4 AlGa_N:Mg 薄膜应力变化与拉曼频移关系图

4. 结 论

对 Al_2O_3 (0001) 衬底上生长的 AlGa_N:Mg 和未掺杂的 AlGa_N 薄膜进行高精度的 x 射线衍射和拉曼散射光谱研究发现:小剂量的 Mg 掺杂起到表面活性剂的作用,促使薄膜质量提高,同时也由于 AlGa_N 薄

膜中的张力应力不能释放而造成 E_2 模式向低频方向漂移;随着 Mg 掺杂量的增加,薄膜质量逐渐下降,并且由于 Mg 原子替代 Ga 或者 Al 原子引发的压力应力足以补偿 AlGaIn 薄膜中的张力应力而使拉曼

谱向高频方向漂移.最后根据拉曼频移和应力改变进行拟合得出相应的线性表达式为 $\Delta\sigma = -0.298 + 0.562 \cdot \Delta E$.

- [1] Jain S C , Willander M , Narayan J and Van Overstraeten R 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 965
- [2] Koike M , Yamasaki S , Nagai S , Koide N , Asami S , Amani H and Akasaki I 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1403
- [3] Takeuchi T *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2960
- [4] Domen K *et al* 1998 MRS Internet J. Nitride Semiconductors Research 3 : Article2
- [5] Rieger W , Metzger T , Angerer H and Dimitrov R 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 970
- [6] Kim K S *et al* 2000 *J. Cryst. Growth* **210** 505
- [7] Tsen S C Y and Smith D J 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 6008
- [8] Arguello C A , Rousseau D L and Porto S P S 1969 *Phys. Rev. B* **181** 1351
- [9] Cros A *et al* 1997 *Solid State Commun* **104** 35
- [10] Demangeot F *et al* 1997 Internet J. Nitride Semiconductor Research 2 :Article 40
- [11] Behr D *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 363
- [12] Kamiyama S *et al* 2001 *J. Cryst. Growth* **223** 83

Effect of Mg doping on properties of AlGaIn films *

Feng Qian^{1,2)} Wang Feng-Xiang²⁾ Hao Yue²⁾

¹⁾*School of Technical Physics , Xidian University , Xi 'an 710071 ,China)*

²⁾*Research Institute of Microelectronics , Xidian University , Xi 'an 710071 ,China)*

(Received 9 September 2003 ; revised manuscript received 16 January 2004)

Abstract

Effect of Mg doping on the properties of AlGaIn layers grown on sapphire substrates by metal-organic chemical vapor deposition were studied using x-ray diffraction and Raman scattering. When the doping of Mg was low , the E_2 mode shifted to lower frequency and the full width half at maximum of the rocking curve and $A_1(LO)$ mode decreased. However , as the flow rate of CP_2Mg increased till the AlGaIn was doped with a dose as high as $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, the quality of film decreased gradually and the E_2 mode shifted to higher frequency , indicating a compressive stress in the films. Finally , the relation between the Raman shift and the stress alteration was described by $\Delta\sigma = -0.298 + 0.562\Delta E$.

Keywords : AlGaIn ;Mg , heteroepitaxy , x-ray diffraction , Raman scattering

PACC : 7830 , 6855 , 6110

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China(Grant No. 2002CB3119)and by the Advanced Research for National Defence of China(Grant No.41308060106)and Supported by Youth Scientific Research Workstation in Xidian University(Grant No. 03002 #).