

SiC 衬底上外延 GaN:Mg 材料特性研究*

冯 倩¹⁾²⁾ 郝 跃²⁾ 张晓菊²⁾ 刘玉龙³⁾

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)

³⁾ 中国科学院物理研究所光学开放实验室, 北京 100080)

(2003 年 3 月 26 日收到, 2003 年 6 月 25 日收到修改稿)

利用扫描电子显微镜、拉曼散射光谱和光致发光谱对在 SiC 衬底上采用 MOCVD 异质外延的 GaN:Mg 薄膜特性进行研究发现, 除了一部分 Mg 原子替代 Ga 原子呈现受主性外, 大部分 Mg 原子以间隙原子状态(Mg_i)存在, 并且在缺陷或者位错处大量聚集引起薄膜张力应力减小, 薄膜在降温过程中由于应力不均匀会在部分区域内出现大量的裂纹, Mg 的掺杂会加剧 GaN 无序化程度, 致使薄膜质量变差; 而室温下的 PL 谱测量表明蓝带发光由 DAP(深施主—浅受主)复合引起, 其中 D 为 $Mg_{Ga}V_N$, A 为 Mg_{Ga} .

关键词: GaN:Mg, 异质外延, 扫描电子显微镜, 拉曼散射, 光致发光谱

PACC: 7830, 7865, 6855

1. 引 言

近年来, III-V 族氮化物宽禁带半导体由于在科学研究和实际应用方面的重要意义受到了很大的重视, 成为当前半导体科学技术领域国际性的研究热点^[1]. 其中 GaN 材料 p 型掺杂的实现推进了蓝光-紫外波段高功率光电器件, 例如蓝色发光二极管(LED)和紫外光电探测器的发展, 同时也使 GaN 成为制备恶劣环境下使用的特种器件的优选材料, 如高温器件, 抗辐照器件等^[2,3]. 本文通过扫描电子显微镜和拉曼散射光谱对在 SiC 衬底上异质外延的 GaN:Mg 的研究发现: 一部分 Mg 原子替代 Ga 原子呈现受主性, 而另外一部分却以间隙原子状态(Mg_i)存在, 并且在缺陷或者位错处大量聚集引起薄膜张力应力减小, 薄膜在降温过程中由于应力不均匀会在部分区域内出现大量的裂纹, Mg 的掺杂也会加剧 GaN 无序化程度, 致使薄膜质量变差; 其次对 GaN:Mg 薄膜的室温 PL 谱测量表明蓝光辐射由 DAP 复合所引起, 其中深施主为 $Mg_{Ga}V_N$, 浅受主为 Mg_{Ga} .

2. 实 验

在异质外延 GaN 薄膜之前, 首先对 SiC 衬底进行清洗, 具体步骤如下: 首先在丙酮和甲醇溶液中进行超声波清洗, 并用去离子水进行冲洗 10—15min (去除表面的有机物), 然后将 SiC 衬底放入 80℃的 $H_2SO_4:HNO_3$ 混和溶液中(去除表面的重金属), 其次将 SiC 浸入 $HCl:H_2O_2:H_2O(5:3:3)$ 60℃的溶液中氧化 5min, 最后放入 1:10 的 $HF:H_2O$ 溶液中浸泡 1min(去除表面的氧化物), 并用去离子水冲洗 10—15min.

本文用的 GaN 样品是采用 MOCVD 系统在 SiC 衬底的 Si 面上生长的, 其中 6H-SiC 衬底晶片的(0001)偏向于 $(11-20)^\circ-4^\circ$, 在生长以前对衬底进行观察发现表面不是很平整, 有台阶起伏存在. 在制备过程中以 NH_3 , TMGa, CP_2Mg 分别作为 N 源、Ga 源和 Mg 源, NH_3 的流量为 8.93mmol/min, Ga 流量为 6.5 μ mol/min, Mg 流量为 0.18 μ mol/min, 反应室压强为 20×10^3 Pa, H_2 和 N_2 的混和气体作为载气. GaN 外延薄膜的生长采用两步生长法进行: 首先在 950℃生长约 60nm 的 AlN 缓冲层, 然后升温到

* 国家重大基础研究项目(973 计划)与国防预研项目(批准号: 41308060106)资助的课题.

1040℃外延生长 GaN 薄膜,生长完成后在 680℃的 N₂ 环境中高温退火 20min,样品厚度约为 1.3μm,为了进行对比还在同样的工艺条件下制备了一批厚度为 1.3μm 的未掺杂 GaN 薄膜样品。

实验中所用拉曼测试系统的光源为 Ar⁺ 激光器,激发波长为 488nm 谱线,激发功率为 200mW,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—1500cm⁻¹,测试精度为 1cm⁻¹;样品的光致发光谱(PL 谱)的激发光源是 He-Cd 激光器,波长为 325nm,光斑半径为 0.1mm,最大激发功率为 1mW,发射光经光栅单色仪分光,由光电倍增管接受后,通过计算机采样收集数据,实验中所用的扫描电子显微镜型号为 STEREOSCAN 200。

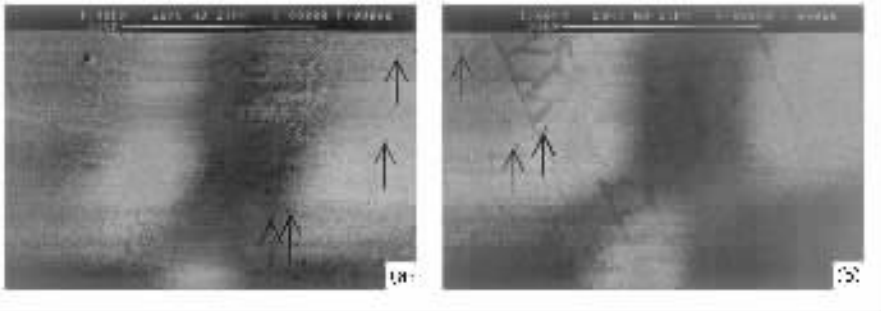


图1 GaN/SiC 薄膜样品的表面形貌(a)未掺杂 GaN 薄膜 (b)GaN:Mg 薄膜)

为了进一步了解 Mg 掺杂对 GaN 薄膜的结构和所处的应力状态的影响,对未掺杂 GaN 和 GaN:Mg 薄膜样品进行了拉曼光谱测试.由于 SiC 衬底的影响十分显著,因此在图 2 中仅表示去除衬底模式以后样品的拉曼谱图.由于外延 GaN 层是六角纤锌矿结构,满足 C_{6v} 对称,总共存在六种拉曼激活模:两个 E₂(高频和低频支),E₁(TO),E₁(LO),A₁(TO)和 A₁(LO).但是在入射光平行于 c 轴的背散射下,根据拉曼散射的选择定则,只允许 A₁(LO)模和 E₂ 模出现^[9].从图 2 中可以看出 SiC 衬底最明显的模式位于 611cm⁻¹处,并且在样品(a)和样品(b)中也能够观察到,只是强度有所不同.其次还在所有样品的拉曼谱中观察到了较弱的 A₁(TO)模式(531.8cm⁻¹和 531.6cm⁻¹),它本属于禁戒模式,但是由于 SiC 衬底、AlN 缓冲层和 GaN 外延层之间晶格常数和热膨胀系数存在差异,因此在薄膜的生长过程中以及在制备完成后,从高温降至室温的过程中应力状态和

3. 实验结果分析与讨论

图 1 是未掺杂 GaN 样品和 GaN:Mg 样品的表面形貌图,由图中可以看出样品(a)和(b)表面都有一些小的凹陷,这是由于 SiC 衬底表面起伏不平,因此就会分别在两个存在高度差的区域内形成 AlN 小岛,并在边界处产生螺旋位错($b = [0001]$)和刃型位错($b = 1/3 \langle 11-20 \rangle$),同时螺旋位错和刃型位错的相互作用会产生 $1/3 \langle 11-23 \rangle$ 的混和位错,这些位错随着薄膜生长就会延伸至表面形成小凹陷^[4-8].但是在样品(b)表面除了凹陷以外,还有大的裂纹存在(它们之间的夹角约为 60°),并且在局部区域内还有很多不规则的小裂纹存在(有关裂纹的形成原因在下文中进行解释).

大小发生改变,因此该形变应力会引起拉曼谱活性的改变和拉曼峰的移动导致禁戒模式 A₁(TO) 模的出现,但是随着 Mg 的掺入,A₁(TO) 模式与 E₂ 模式的强度之比从 0.40 上升为 0.56;而 E₂ 模式的 FWHM 也从 8cm⁻¹增加为 10cm⁻¹,因此我们认为 Mg 的掺杂会加剧 GaN 无序化程度,致使薄膜质量变差,削弱了选择定则,引起 E₂ 模式半高宽增加.如果与无应力状态 GaN 薄膜的 E₂ 模式(567.8cm⁻¹)^[10]相比较,未掺杂 GaN 样品(564.9cm⁻¹)和 GaN:Mg(566.2cm⁻¹)样品均处于张力应力之下,而 SiC 衬底 611cm⁻¹处模式位置没有发生移动,根据 E₂ 模式频率的改变计算出样品(a)和样品(b)⟨0001⟩面内所受的张力分别为 0.468GPa 和 0.258GPa^[11],在 GaN 样品的制备过程中所用源气和载气均为高纯度,因此样品(b)中张力应力的减小是由于 Mg 掺杂所引起.如果假设掺入的 Mg 原子均以 Mg_{Ga} 状态存在,那么样品(b)中应力变化是由于 Mg

和被替代基质原子 Ga 半径存在差异所引起 ($r_{\text{Mg}} = 0.14\text{nm}$, $r_{\text{Ga}} = 0.126\text{nm}$), 因此应力的改变可以利用下式进行计算^[12,13]:

$$\epsilon = \frac{c - c_0}{c_0} = \frac{\left[1 - \left(\frac{r_{\text{Mg}}}{r_{\text{Ga}}}\right)^3\right] \cdot C}{3N},$$

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

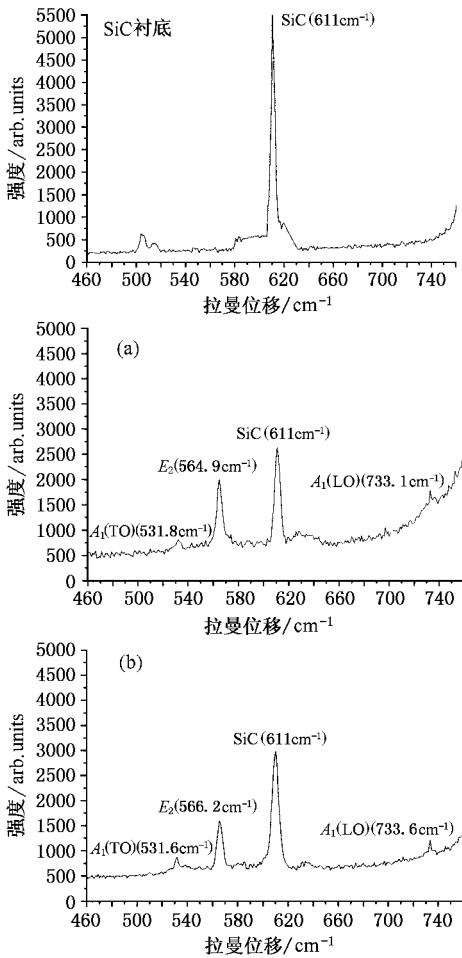


图2 样品和 SiC 衬底的拉曼散射谱 (a) 未掺杂 GaN 薄膜 (b) GaN:Mg 薄膜

此时 N 为 $8.8 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$, C 为 Mg 掺杂浓度, 而 c 和 c_0 分别为掺 Mg 和未掺杂情况下 GaN 薄膜的晶格常数, B 为体积模量 200GPa , ν 为泊松比 0.23 . 由于 Mg 的掺杂将在 GaN 薄膜中引入压力应力 0.122GPa (Hall 测量结果显示样品 (b) 的载流子浓度为 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 数量级, Mg 掺杂浓度小于 10^{20}cm^{-3}), 该数值小于根据 E_2 模式频移得到的应力变化 0.21GPa ; 另一方面如果薄膜应力的减小是由于 Mg 替代 Ga 引起, 那么 GaN 样品从高温降至室温时, 也应该首先在样品 (a) 表面出现裂纹, 而这与实际不符

(如图 1 所示). 因此我们认为样品 (b) 中应力改变并不仅仅由 Mg 替代 Ga 而引起, 而是在样品的生长过程中只有一部分 Mg 替代 Ga 原子呈现受主性, 而另外一部分 Mg 原子却会以间隙原子状态 (Mg_i) 存在, 并且在缺陷或者位错处大量聚集引起薄膜应力发生改变从而引起 E_2 模式发生漂移, 并且在降温过程中由于应力不均匀会在局部区域出现大量的裂纹.

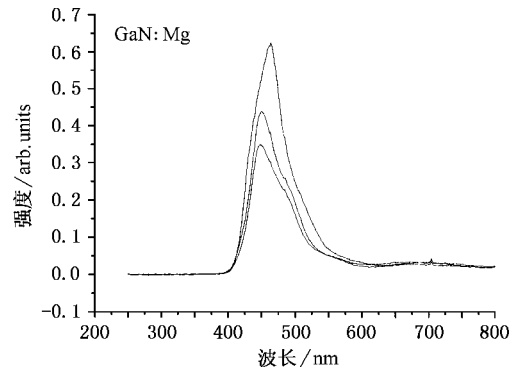


图3 室温下 GaN:Mg 样品的光致发光谱

最后对 GaN:Mg 样品进行室温下的 PL 谱测试 (图 3 表示出其中三个样品), 发现都有很宽的蓝光输出, 中心波长约为 $450\text{--}460\text{nm}$ 之间. 对于 GaN:Mg 样品中蓝光带附近输出, 有人认为它是导带自由电子和与 Mg 掺杂引入深受主能级复合引起^[14], 有人认为是深施主 (与 Mg 有关) 受主对复合发光 (DA 对发光)^[15], 为此我们进行了改变样品激发强度测量样品蓝带输出峰位和发光强度随激发强度的变化关系 (如图 4 所示). 从 (a) 中可以看出随激发强度的上升, 蓝带输出峰值能量从 2.645eV 上升到 2.716eV , 改变了 71meV ; 从 (b) 中可看出蓝带发光强度随激发强度增大呈线性关系, 这与 DA 对发光特性完全一致. 根据辐射光子的能量 $h\nu = E_g - (E_A + E_D) + e^2/\epsilon r$, 取 300K 时, $E_g = 3.39\text{eV}$, $E_A = 200\text{meV}$. 施主和受主间的平均距离约为 1.0nm 到 1.5nm . 取掺 Mg 量为 10^{19}cm^{-3} 量级, 得 E_D 约为 $540\text{meV}\text{--}590\text{meV}$. 由于蓝带发光是在 Mg 掺杂浓度比较高的情况下出现, 因此此峰应与 Mg 引入的深能级有关. 在 II-IV 族及 III-V 族化合物中都存在自补偿, 当受主浓度高时, 材料中会引入施主起补偿作用. 而根据理论计算, 在 p 型 GaN 中, N_V 具有最小的形成能^[16], 因此我们认为, 在 Mg 掺杂浓度较高时, 就会出现浓度足够高的本征缺陷 N_V , 同时由于 N_V 具有移动性因此与 Mg_{Ga} 相结合形成深施主能级: $\text{Mg}_{\text{Ga}} N_V$, 所以在 PL 谱中出现了

DAP (深施主-浅受主)复合引起的蓝带发光,其中 D 为 $Mg_{Ga}V_N$, A 为 Mg_{Ga} .

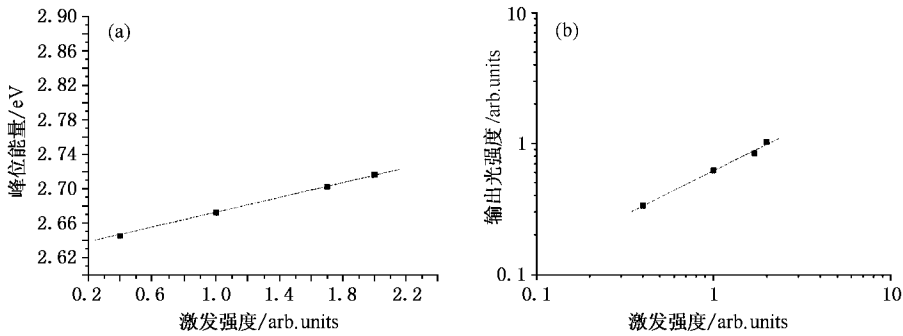


图 4 (a)蓝光峰位随激发强度的变化曲线 (b)蓝光发光强度随激发强度的对数变化曲线

4. 结 论

对 SiC(0001)衬底上生长的 GaN:Mg 薄膜进行 SEM、拉曼散射光谱和 PL 谱的研究发现, Mg 的掺杂不仅使 E_2 模式向频率高的方向漂移而且半高宽增加,同时在样品表面出现很多不均匀分布的裂纹,因此我们认为 GaN:Mg 中应力的改变并不仅仅由 Mg

替代 Ga 而引起,而是在样品的生长过程中只有一部分 Mg 替代 Ga 原子呈现受主性,而另外一部分 Mg 原子却会以间隙状态(Mg_i)存在,并且在缺陷或者位错处大量聚集引起薄膜应力发生改变从而引起 E_2 模式发生漂移,薄膜在降温过程中由于应力不均匀分布会在局部区域出现大量裂纹;其次对 GaN:Mg 薄膜的室温 PL 谱测量表明蓝光辐射由 DAP 复合所引起,其中深施主为 $Mg_{Ga}V_N$,浅受主为 Mg_{Ga} .

- [1] Strite S and Morkoc H 1992 *J. Vac. Sci. Technol.* B **10** 1237
 [2] Khan M A , Kuznia J N , Bhattarau A R and Olson D T 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1786
 [3] Nakamura S , Mukai T and Senoh M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687
 [4] Smith D J and Chandrasekhar D 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1830
 [5] Satoru Tanaka , R Scott Kern and Davis F 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 37
 [6] Perry W G , Zheleva T , Bremser M D and Davis R F 1997 *Journal of Electronics Material* **36** 224
 [7] Ponce F A and Krusor S 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 410
 [8] Chien F R , Ning X J , Stemmer S and Pirouz P 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2678
 [9] Arguello C A , Rousseau D L and Porto S P S 1969 *Phys. Rev. B* **181** 1351

- [10] Melnik Yu V , Vassilevski K V , Nikitina I P , Babanin A I , Davydov V Y , Dmitriev V A 1997 *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **2** 39
 [11] Kozawa T , Kachi T , Kano H , Nagase H , Koide N and Manabe K 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4389
 [12] Kidielowski C , Krüger J , Ruvimov S , Suski T 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17745
 [13] Rieger W , Metzger T , Angerer H and Dimitrov R 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 970
 [14] Eunsoo Oh , Hyeongsoo Park and Yongjo Park 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 70
 [15] Kaufmann U , Kunzer M , Maier M and Obloh H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1326
 [16] Neugebauer J and Van de Walle C G 1994 *Phys. Rev. B.* **50** 8067

Characterization of Mg-doped GaN^{*}

Feng Qian^{1,2)} Hao Yue²⁾ Zhang Xiao-Ju²⁾ Liu Yu-Long³⁾

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

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

³⁾ Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

(Received 26 March 2003 ; revised manuscript received 25 June 2003)

Abstract

The properties of GaN:Mg films grown by MOCVD on SiC substrate were studied using SEM, Raman scattering and photoluminescence spectra. The results indicate that some Mg atoms substitute Ga to become acceptors, while most of them exist as Mg interstitial (Mg_i) and aggregate at defects and dislocations to reduce the tensile stress, hence a great deal of cracks were introduced during decreasing temperature process for inhomogeneous strain distribution. On the other hand, the incorporation of Mg aggravates disorder and degrades the film quality. Finally, the room temperature photoluminescence measurements show the blue band attributed to DAP-type transitions from a deep donor ($Mg_{Ga} V_N$) to a shallow acceptor (Mg_{Ga}).

Keywords : GaN:Mg, heteroepitaxy, SEM, Raman scattering, photoluminescence

PACC : 7830, 7865, 6855

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (973) and by the National Advanced Research Program (Grant No. 41308060106).