

Delta 掺杂制备 p-GaN 薄膜及其电性能研究*

李 彤 王怀兵[†] 刘建平 牛南辉 张念国 邢艳辉 韩 军 刘 莹 高 国 沈光地

(北京工业大学北京市光电子技术实验室, 北京 100022)

(2006 年 4 月 3 日收到, 2006 年 6 月 30 日收到修改稿)

采用 Delta 掺杂技术制备了 p 型氮化镓薄膜, 并利用原子力显微镜、霍尔测试、X 射线衍射、荧光光谱等测试手段对样品的形貌和电导性能进行了分析, 发现 Delta 掺杂样品比均匀掺杂样品晶体质量和电导性能都有很大提高, 说明 Delta 掺杂可有效抑制缺陷, 并对缺陷抑制机理进行了讨论, 最后, 对掺杂前的预通氨过程作了深入的研究, 结果发现, 预通氨对掺杂不益.

关键词: 氮化镓, LEDs, MOCVD, Delta 掺杂

PACC: 6170P, 7280E, 7360P

1. 引 言

近几年, 随着薄膜制备技术的发展, 氮化镓(GaN)基 III-V 族半导体材料因其宽禁带特性, 在户外大屏显示、激光器(LEDs)及高频通讯领域的应用越来越受到人们的关注, 通过金属有机源化学气相沉积(MOCVD)技术制备的 GaN 基发光二极管(LEDs)已走向产业化, 通常 LEDs 或激光器(LEDs)均采用掺铟氮化镓/氮化镓超晶格(InGaN/GaN MQWs)作为发光有源区, 采用掺 Mg 的 GaN(p-GaN)材料作为 p 型材料, 而具有高电导率的 p-GaN 需要很高的生长温度才能获得(通常 p-GaN 生长温度要比有源区生长温度高 200—400℃), 实验表明, 后续生长 p-GaN 的高温环境对有源层 InGaN 的破坏极大^[1-3], 致使 InGaN 相分离程度, 富铟和贫铟区体积增大, 辐射复合对数量和量子限制效应都减小, 导致发光强度大幅下降.

但是, 降低生长温度必然引起 p-GaN 晶体质量下降, 补偿效应加重, 电导性能变差, 器件电压上升, 如何在低温下获得高电导性能的 p-GaN 是近来 GaN 器件开发途中的一个前沿课题.

早期, Delta 掺杂技术(δ -doping)被用在砷化镓基器件来改善 n-GaAs 的电导性能, 结果表明, 用 Delta 掺杂样品比均匀掺杂样品显示出许多优点: 载流子浓度高、补偿少、器件热稳定性好^[4-7]. 利用

Delta 掺杂技术来制备 p 型 GaN 尤其在较低的生长温度范围内, 却很少有人报道, 本文在较低的温度下利用 MOCVD 设备制备出 p-GaN 薄膜样品, 并对其电学性能和缺陷抑制机理进行分析研究.

2. 实 验

所有样品是在高速旋转式 MOCVD(Veeco D180)上制备的, c-面(0001)蓝宝石衬底, 采用三甲基镓(TMGa)、三甲基铟(TMIn)、二茂镁(Cp₂Mg)高纯氨(NH₃)作为 Ga, In, Mg, N 源, 先在 500℃ 下生长 30 nm 厚低温核层, 升温退火后在 1080℃ 下生长 2 μ m 厚 GaN, 随后在 950℃ 下采用 Delta 掺杂生长 500 nm 左右的 p-GaN, p-GaN 共包含 340 个周期, 每个周期厚度 1—2 nm, 单周期过程如下: 1—2 nm 不掺杂 GaN(简称为 uGaN)反射率估算出生长速度为 0.16 nm/s, 保持氨流量不变, 同时关闭 Ga 源, 如此保持一段时间(预通氨, pre-purge)再开通 Mg 源 10 s.

为考察预通氨对掺 Mg 过程的影响, 我们分别制备了在不同预通氨条件下均匀掺 Mg, Delta 掺 Mg 和不掺杂 GaN 样品, 并对其性能进行比较.

采用原子力显微镜(AFM, digital instruments)来观察 p 型 GaN 的表面形貌, 室温霍尔(Hall)来研究其电学性能, X 射线双晶衍射仪(Bede QC200)来研究其晶体质量, 并利用光荧光(PL, Accent

* 国家自然科学基金(批准号: 60506012)和北京市教委重点项目(批准号: KZ200510005003)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wanghb328@gmail.com

RPM2000, 325 nm He-Cd laser) 研究材料的光谱性能。

3. 结果与讨论

3.1. 表面形貌分析

样品 A 和 C 是在 $2\ \mu\text{m}$ uGaN 上分别采用均匀掺杂和 Delta 掺杂的 p-GaN(500nm), 图 1(a) 和 (b) 分别是样品 A 和样品 C 的表面形貌, 表面均呈台阶状生长模式, 但采用 Delta 掺杂技术生长的样品比均匀掺杂样品表面平整的多, 表面粗糙度 (rms) 分别为 0.49 nm 和 0.33 nm。

表 1 给出两种掺杂模式下样品的 X 射线衍射结果 (ω 扫描), 样品 A 和样品 C 的 (002) 面半宽分别

是 $351''$ 和 $314''$, (102) 面半宽分别是 $397''$ 和 $356''$, 显然, 采用 Delta 掺杂技术能有效抑制 p-GaN 位错的形成, 提高晶体质量, 而这对发光二极管或激光器的漏电和使用寿命都非常有益, 我们认为这种位错抑制效果是由于 GaN 的非连续生长诱发的。通常情况, GaN 是 Ga-面生长, Ga-面具有 GaNGaN 的原子堆垛层序, Mg 原子掺入后, 优先取代 Ga 原子位置, 会形成 GaNMgNGa 原子堆垛层序, 导致边界出现堆垛位错并使极性从 Ga-面反转成 N-面(如图 2), 随着 Mg 的继续掺入, 这种反转生长模式会沿着三个或多个斜面继续向上蔓延, 最后形成头朝衬底面的三角或梯形金字塔(称 pyramidal inversion domains, PIDs)^[8-10], 金字塔的形成和扩大必然导致界面位错增多。

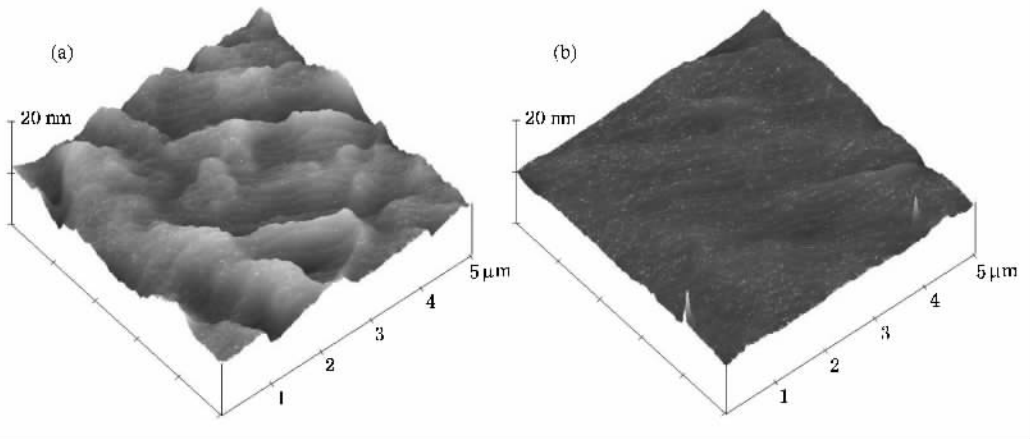


图 1 p-GaN 样品表面的 AFM 照片 (a) 均匀掺杂, (b) Delta 掺杂

表 1 均匀掺杂和 Delta 掺杂样品的 XRD 和 Hall 结果

样品	掺杂类型	Mg/Ga	pGaN 厚度	XRD		电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$	载流子浓度/ 10^{17}cm^{-3}	迁移率/ $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}$
				(002)	(102)			
A	均匀掺 Mg	2.0%	500 nm	$351''$	$397''$	2.3	3.0	9
C	Delta 掺 Mg	2.0%	1.5 nm \times 340 周期	$314''$	$356''$	1.7	3.5	10
E	Delta 掺 Mg	1.6%	1.5 nm \times 340 周期			1.5	4.3	9

而在 Delta 掺杂生长过程中, Mg 的掺入是在 GaN 的中断期间完成的, 即使表面形成 GaNMgNGa 堆垛位错也不易蔓延, 而随后 GaN 生长过程中没有 Mg 杂质的引入, 堆垛位错不会继续蔓延, 也不会形成新的堆垛位错, 所以缺陷密度得以降低。

3.2. Delta 掺 Mg 的电导性能分析

首先我们考察了 Delta 掺杂样品二维电导和三维电导间的差异, 即加载不同电流来测试样品, 结果

Hall 结果没有明显差异, 说明材料内横向和纵向电导性能是均匀的, 原因可能是样品周期厚度很薄 (1—2 nm), 二维和三维电导差别很小。表 1 列举了均匀掺 Mg 样品 A 和 Delta 掺 Mg 样品 C 的 Hall 结果, 样品 A 的电阻率和空穴浓度分别为 $2.3\ \Omega\cdot\text{cm}$ 和 $3.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 而 Delta 掺 Mg 样品 C 的电阻率和空穴浓度分别为 $1.7\ \Omega\cdot\text{cm}$ 和 $3.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 同样的 Mg 流量下, Delta 掺杂样品呈现出低的电阻率和高空穴浓度, 再次说明 Delta 掺杂可以降低缺陷密

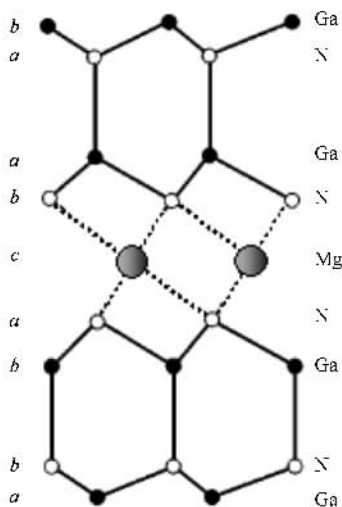


图 2 掺 Mg 导致极性反转示意图

度、减少自补偿效应。

通过优化 Delta 掺 Mg 量,样品 E 的电导性能可以进一步提高,电阻率和空穴浓度分别为 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $4.3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 。很显然,Delta 掺杂可有效提高 p 型 GaN 薄膜的电导性能,这对降低 LEDs 器件的前端电压和提高使用寿命都非常有益。

另外,如表 1 所示,三种样品的迁移率差别不大,这与 Kim^[11]等人在高温下(1050℃)得到的结论类似。

3.3. 预通氨的作用

在 Delta 掺 Mg 前保持氨流量不变,同时关闭 Ga 源,如此保持一段时间预通氨(pre-purge)再开通 Mg 源,此举目的是:希望 GaN 表面晶格位的 Ga 原子部

分脱附,形成 Ga 空位(V_{Ga})以便更多 Mg 原子掺入且掺到 Ga 空位上。但结果却不想我们预想的那样,比较样品 E 和样品 F,样品 E 没有经过预通氨处理,而样品 F 经过预通氨处理 10 s, Hall 结果见表 2,经过预通氨处理后的样品 F 电阻率反而升高、载流子浓度下降。

为排除 Delta 掺 Mg 样品中可能发生的掺杂物热扩散的影响因素,我们制备了在不同预通氨条件下均匀掺 Mg 的样品 A(连续生长)和样品 B(预通氨 10 s), Hall 结果显示与 Delta 掺 Mg 样品相似,即经过预通氨处理后的样品电阻率略升高。

由此我们可以得出结论:GaN 在 NH_3 气氛下,预通氨不会使 GaN 表面产生更多的 Ga 空位,更不可能改变 GaN 的极性,自然也不会掺入更多的 Mg。

那么预通氨处理为什么会致样品电导性能下降?我们认为有两个可能因素所致:1)预通氨过程中会使材料中并入更多来自载气中的杂质(有害杂质主要是 O 和 H_2O);2)预通氨过程使生长面活性降低,不利于杂质原子的吸附。

1)为考察预通氨过程中是否会引入更多载气中的 O 杂质,我们分别采用两种方式生长 $2 \mu\text{m}$ uGaN 样品 G 采用连续生长方式,与常规工艺相同;样品 H 采用中断生长方式,即每生长 20 nm 厚 GaN 就停 Ga 源,预通氨 10 s,总共 100 个周期,并对两种样品进行分析,结果如表 3, X 射线衍射结果(002)面衍射半宽分别为 316 s 和 323 s,相差不大,说明预通氨过程对材料的晶格没有影响,对位错影响不大; PL 结果,黄光峰强度和带边峰强度比分别为 2.2 和 2.5,经预通氨处理后,黄光峰增强了,有两种因素会导致黄光峰(浅能级间复合)增强:一种可能是预通

表 2 不同条件下生长的 p-GaN 样品的电性能

样品	掺杂类型	Mg/Ga	预通氨时间/s	通 Mg 时间/s	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	载流子浓度/ $10^{17} \cdot \text{cm}^{-3}$	迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
A	均匀掺 Mg	2.0%			2.3	3.0	9
B	均匀掺 Mg	2.0%	10		3.0	3.7	5.5
E	delta 掺 Mg	1.6%		10	1.5	4.3	9
F	delta 掺 Mg	1.6%	10	10	1.7	2.9	11

表 3 不同条件下生长的 uGaN 样品的晶体性能

样品	生长方式	样品厚度	预通氨时间/s	XRD (002)	PL $I_{\text{YL}}/I_{\text{BE}}$	背景载流子浓度 / 10^{16}cm^{-3}	迁移率 / $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
G	连续生长	2000 nm		316	2.2	1.0	407
H	中断	20 nm \times 100 周期	10	323	2.5	1.5	386

氮造成更多的 Ga 空位,另一种可能是 O 杂质引起的点缺陷,第 1 种情况已在上面的讨论中被否定,那有可能是第 2 种情况引起的,即在预通氮过程中载气中的 O 杂质会更多的并入材料中,Hall 结果显示,样品 G 的背景载流子浓度为 $1.0 \times 10^{16}/\text{cm}^3$,样品 H(经过预通氮处理)的背景载流子浓度为 $1.5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$,背景载流子浓度升高,说明薄膜中杂质确实增多了。

事实上,在 MOCVD 生长过程中,MO 源的利用率很低(对七片机,在 $\text{TMGa} = 260 \mu\text{mol}/\text{min}$ 下,GaN 生长速率 = $2 \mu\text{m}/\text{h}$,GaN 比重 $\rho = 6.15 \text{ g}/\text{cm}^3$,可计算出 TMGa 利用率为 13%)绝大多数 MO 源都随载气流失(分解和未分解),我们相信这过量的 TMGa 在流向衬底时会与载气中的 α 或 H_2O 起化学反应,反应形成的含氧络合物将失去反应活性,不会吸附在 GaN 表面上。所以,气相中的 TMGa 对载气有净化作用,在富 Ga 气氛下生长,气相中 O 分压减少,自然 GaN 表面 O 杂质的吸附量就减少,也从另一方面说明富 Ga 气氛比富 N 气氛生长的 GaN 晶体质量高。对预通氮过程,气相中无 Ga 存在,载气中的 O 杂质会在 GaN 表面吸附的更多,继而形成的杂质和缺陷都会增加,而且,由于杂质原子的竞争吸附会导致表面活性点数量减小,掺杂原子吸附数量自然减小,导电性能也就下降。

2)表面吸附 Ga 原子对杂质掺入的影响: Kobayashi 等人^[12,13]报道 GaAs 表面富 Ga 更有利于 Si 的掺入,表面吸附态的 Ga 原子具有非常高的活性,很容易俘获 Si 原子并转移到本位。在 GaN 掺 Mg 过程中也有类似现象^[14-16]:当 GaN 停止生长并暴露于氮气氛中,GaN 表面的吸附态 Ga 活性原子减少,或脱附或悬挂键与 N 结合使表面失活,造成掺杂原子

难以吸附到 GaN 表面继而掺入,说明 GaN 表面存在的 Ga 活性原子(吸附 Ga)更有利于杂质原子的掺入,表面吸附的 Ga 原子越多,表面活性越高,越有利于掺杂。

图 3 是同样温度下均匀掺 Mg :GaN 的空穴浓度与 V/III 的关系(保持载气总量不变,生长速度不变,保持 $\text{Mg}/\text{Ga} = 2.0\%$ 不变),如图 3 所示, NH_3 过多会引起空穴浓度下降,验证了上述结论:表面 Ga 活性原子的存在更有利于杂质原子 Mg 的掺入。

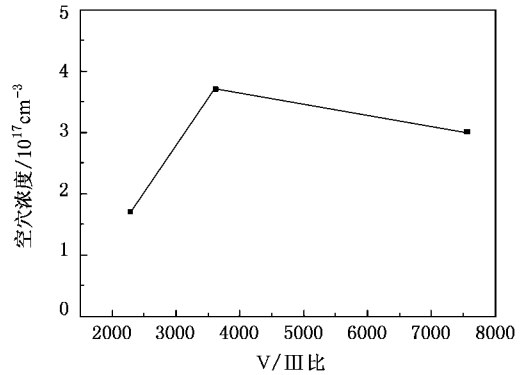


图 3 不同 V/III 下 p-GaN 的空穴浓度

4. 结 论

对 Delta 掺杂制备的 p-GaN 进行了详细研究,发现 Delta 掺杂 p-GaN 样品表面形貌平整,缺陷密度小,呈现高的电导特性,说明 Delta 掺杂对缺陷的蔓延有抑制作用,对预通氮处理技术作了深入研究,发现预通氮过程会引入载气中的 O 杂质,并且,过高的 V/III 比也会使表面钝化,不利于杂质 Mg 的掺入。

[1] Lee W, Limb J, Ryou J H, Dupuis R D 2006 *Journal of Crystal Growth* **287** 577
 [2] Liu N X, Wang H B, Liu J P, Niu N H, Han J, Shen G D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1424 (in Chinese) [刘乃鑫、王怀兵、刘建平、牛南辉、韩 军、沈光地 2006 物理学报 **55** 1424]
 [3] Li Z H, Yu T J, Yang Z J, Feng Y C, Guo B P, Niu H B 2005 *Chin. Phys.* **14** 830
 [4] Shubert E F, Cunningham J E, Tsang W T, Timp G L 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 1170
 [5] Tan K L, Streit D C, Dia R M, Wang S K, Yen P M D H C 1991 *IEEE Electron. Device Lett.* **12** 213
 [6] Wood C E C, Metzger G, Berry J, Eastman L F 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 383

[7] De Miguel J L, Shibli S M, Tamargo M C, Skromme B J 1988 *Appl. Phys. Lett.* **53** 2065
 [8] Northrup J E 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2278
 [9] Martinez-Criado G, Cros A, Cantarero A, Joshi N V, Stutzmann M 2003 *Solid-State Electronics* **47** 565
 [10] Tavernier P R, Keller S, DenBaars S P, Mishra U K, Nakamura S 2004 *J. Crystal Growth* **264** 150
 [11] Kim H, Li J, Jin S X, Lin J Y, Jiang H X 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 66
 [12] Kobayashi N, Makimoto T, Horikoshi Y 1986 *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** L746
 [13] Li G, Jagadish C 1995 *Mater. Sci. and Eng. B* **33** 182

- [14] Rosa A L , Neugebauer J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2008
- [15] Zhou X , Yua E T , Green D S , Speck J S 2006 *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** 245
- [16] Li L K , Jurkovic M J , Wang W I , Van Hove J M , Chow P P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1740

Studies on electrical properties of delta-doping p-GaN films^{*}

Li Tong Wang Huai-Bing[†] Liu Jian-Ping Niu Nan-Hui Zhang Nian-Guo Xing Yan-Hui Han Jun
Liu Ying Gao Guo Shen Guang-Di

(Beijing Optoelectronic Technology Laboratory , Beijing University of Technology , Beijing 100022 , China)

(Received 3 April 2006 ; revised manuscript received 30 June 2006)

Abstract

Mg delta-doped GaN epilayers have been grown by metalorganic chemical vapor deposition , and their characteristics have been investigated . It is shown that not only the p-type conduction , but also the overall quality of p-GaN is improved by delta-doping . It is observed that the dislocation density is reduced due to the growth interruption . A pre-purge step has been employed during delta-doping process , but the carrier concentration was decreased by the pre-purge .

Keywords : GaN , LEDs , MOCVD , delta-doping

PACC : 6170P , 7280E , 7360P

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.60506012) and the Key Project of the Education Committee of Beijing (Grant No. KZ200510005003).

[†] Corresponding author. E-mail : wanghb328@gmail.com