

MOVPE 低温生长的 n 型 GaN 电学特性研究^{*}

汪 莱 张贤鹏 席光义 赵 维 李洪涛 江 洋 韩彦军 罗 毅[†]

(集成光电子学国家重点实验室, 清华信息科学与技术国家实验室, 清华大学电子工程系, 北京 100084)

(2007 年 12 月 12 日收到, 2007 年 12 月 29 日收到修改稿)

系统研究了采用金属有机物化学气相外延方法在 740℃ 和 900℃ 条件下生长的 n 型 GaN 的电学特性. 电化学电容-电压测试表明, 在低温条件下采用三乙基镓作为 Ga 源生长有利于降低非故意掺杂 n 型 GaN 的背景杂质浓度. 另外, 对重掺 Si 的 n 型 GaN 的霍耳效应测试表明, 随着 Si 掺杂浓度增大, 电子浓度相应线性增大, 表现出杂质带导电特性, 而迁移率则相应减小. 同时, 原子力显微镜测试和 X 射线衍射测试均表明生长温度和掺杂浓度对外延材料的表面形貌和晶体质量有影响, 特别是在高掺杂浓度的情况下, 样品的表面形貌恶化更严重. 在所研究的 Si 掺杂浓度范围内, 在氧气中退火前后所有样品的电子迁移率基本不变, 而 Si 掺杂浓度高于 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的样品在氧气中退火后电子浓度会下降, 表明对低温生长的重掺杂 n 型 GaN, 热处理的过程有助于 Si 原子取代 N 原子形成受主而产生补偿施主的作用.

关键词: n 型 GaN, 电子浓度, 迁移率

PACC: 7360L, 7280E, 7155G

1. 引 言

近年来, 基于 GaN 材料制作的蓝绿光发光二极管(LED)、蓝紫光激光器(LD)等发光器件被广泛地应用在信息指示、显示、照明和存储等领域^[1-3]. 这些器件的发光区主要由 InGaN/GaN 多量子阱构成. 另外, 为改善蓝光 LED 的 p 型接触特性, 也会在 p 型表面外延重掺杂的 n 型 InGaN/GaN 超晶格结构来形成表面隧穿结^[4-6]. 由于 InN 材料具有极高的平衡蒸气压, 导致 InGaN 材料通常必须在低温(700—900℃)和富 N 的环境中才能获得^[7-9]. 这种特性也将作为垒区的 n 型 GaN 的生长条件限定在一个异于常规生长条件的窗口内, 特别是其生长温度, 普遍要低于常规的 GaN 材料的生长温度(大于 1000℃). 另一方面, 作为发光区的材料之一, 低温生长的 n 型 GaN 对载流子的注入和复合, 乃至对整个器件的性能有重要的影响. 因此, 对低温生长的 n 型 GaN 材料的研究, 特别是电学特性的研究具有重要意义. 目前已经发表的关于 n 型 GaN 材料特性的工作大

多是针对高温生长的 GaN 的研究^[10, 11], 而针对较低温度生长的 n 型 GaN 的报道尚不多见.

我们分别在 740℃ 和 900℃ 两个条件下生长了具有不同 Si 掺杂浓度的一系列 n 型 GaN 样品, 通过电化学电容-电压(ECV)测试、霍耳测试、原子力显微镜(AFM)测试和 X 射线衍射(XRD)测试, 比较了它们的电学特性、表面形貌和晶体质量. 此外, 考虑到 GaN 基 LED 通常要进行材料退火和电极退火, 我们比较了在氧气气氛中退火前后的电学特性的变化.

2. 实 验

实验中的 n 型 GaN 样品均采用 AIXTRON 2000HT MOVPE 设备外延得到. 三甲基镓(TMGa)或三乙基镓(TEGa)作为 Ga 源, 氨气作为 N 源, 硅烷(SiH_4)作为 Si 掺杂剂的源. 样品的生长过程如下: 先在蓝宝石衬底上生长约 30 nm 的低温 GaN 缓冲层, 再升温至 1050℃ 高温生长 1—2 μm 的非掺杂 GaN, 然后降温至 740℃ 或者 900℃ 低温生长 n 型

^{*}国家自然科学基金(批准号: 60536020, 60390074), 国家重点基础研究发展计划(973)(批准号: 2006CB302801, 2006CB302804, 2006CB302806, 2006CB921106), 国家高技术研究发展计划(863)(批准号: 2006AA03A105)和北京市科学技术委员会重点项目(批准号: D0404003040321)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: luoy@tsinghua.edu.cn

GaN 样品.

在 740℃ 生长了厚度为 100 nm 的 6 个 n 型 GaN 样品,其中 2 个是分别采用 TMGa 和 TEGa 作为 Ga 源生长的非故意掺杂的 GaN 样品;另外 4 个掺 Si 的样品都采用 TEGa 作为 Ga 源生长,TEGa 的流量均为 16.9 $\mu\text{mol/min}$, SiH_4 的流量分别为 0.635 nmol/min, 8.93 nmol/min, 26.8 nmol/min 和 53.6 nmol/min.

设定 TMGa 的流量为 48.6 $\mu\text{mol/min}$,在 900℃ 生长了厚度为 1 μm 的 4 个掺 Si 的 n 型 GaN 样品, SiH_4 的流量分别为 1.35 nmol/min, 2.71 nmol/min, 10.8 nmol/min 和 16.2 nmol/min.

对两个非故意掺杂的样品,进行了 ECV 测试,测试设备为 Accent 公司生产的 ECV Pro. 对其他所有 Si 掺杂的样品都在退火前后用范德堡法进行了霍尔测试,退火条件均为在氧气气氛中 750℃ 退火 20 min. 对所有样品都进行了 AFM 测试,测试设备为韩国 PSIA 公司的 XE-100,采用非接触模式测量. 对 900℃ 条件下生长的较厚的 n-GaN 进行了(002)晶面的 ω -2 θ 摇摆曲线的测试,测试设备为荷兰 Philips 公司的 X'pert MRD 型 X 射线衍射仪.

3. 结果与讨论

在 740℃ 下生长的非故意掺杂的样品,其霍尔测试会受到下层高温生长的同样非掺杂的 GaN 材料的影响,因此我们对其进行了 ECV 测试. ECV 测试是从样品表面向下进行深度分析,它测量的实际上是样品内部各处的能够电离的净杂质浓度,这里所说的杂质不仅包括外来的原子也包括空位等缺陷. 测量结果见图 1. 由于耗尽区宽度的影响,得到的数据是从 30—40 nm 左右的地方开始的. 分别用 TMGa 和 TEGa 生长的两个样品,都表现出 n 型,这和高温生长的非掺杂 GaN 的结果是一致的. 从图 1 中可以看到,用 TMGa 生长的样品的杂质浓度为 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,而用 TEGa 生长的样品只有 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 这个结果表明,在低温下采用 TEGa 作为 Ga 源生长 GaN 可以降低背景杂质浓度. 之前的研究表明,低温下采用 TEGa 作为 Ga 源可以比 TMGa 引入更少的碳污染^[12]. 我们的结果则进一步支持了低温下采用 TEGa 作为 Ga 源生长 GaN 更为合适的结论. 因此,我们在 740℃ 下的掺 Si 的样品都用 TEGa 生长. 另一方面,高温生长的非掺杂 GaN 的背景杂质浓度一般都小于 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. 显然,与低温生长的

样品的背景杂质浓度相比要大得多,这可能是由于低温下氮气的裂解更加困难,从而导致 N 空位增多造成的.

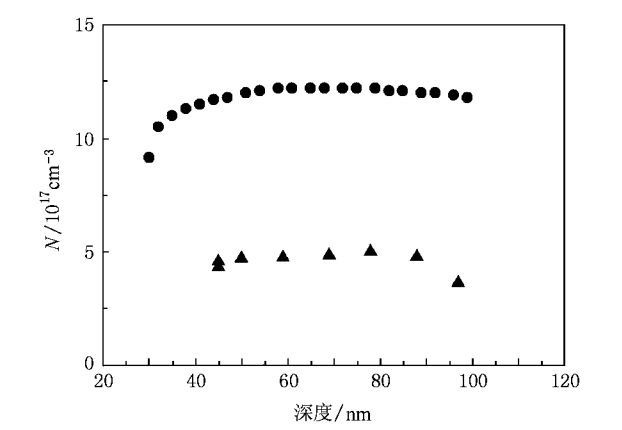


图 1 740℃ 生长的非故意掺杂的样品的 ECV 结果(横坐标表示从样品表面算起的深度,纵坐标表示样品中可以电离的 n 型杂质净浓度. 圆形和三角形分别表示用 TMGa 和用 TEGa 作 Ga 源生长的样品)

图 2 是在 740℃ 和 900℃ 生长的所有掺 Si 样品的霍尔测试结果. 图中纵坐标为霍尔电子浓度和迁移率,横坐标为 Si 的掺杂浓度,是假设 GaN 晶体中 Si 和 Ga 的原子数目比等于通入反应室的 Si 源和 Ga 源的流量比计算得到的. 在 900℃ 条件下我们采用 TMGa 而不是 TEGa 作为 Ga 源生长掺 Si 的 GaN,主要是因为温度相对 740℃ 已经较高,且我们生长的样品的掺杂水平较高,可以忽略背景载流子的影响. 从图 2 中可以看到,当 Si 的浓度从 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 左右增至 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 左右时,电子浓度也相应地增

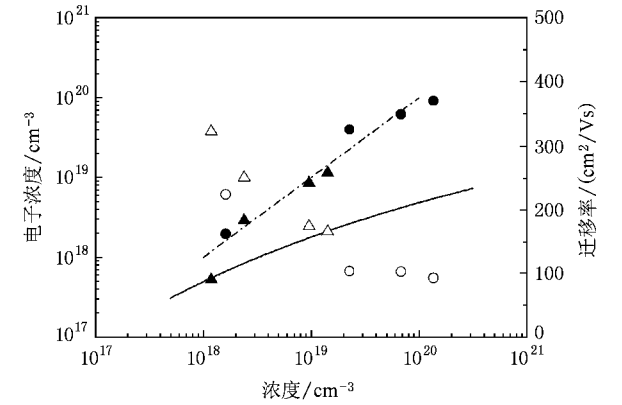


图 2 掺 Si 样品的电子浓度和迁移率(实心图形表示电子浓度,空心图形表示迁移率,圆形表示 740℃ 生长的样品,三角形表示 900℃ 生长的样品. 实线是按照费米分布计算得到的电子浓度和 Si 掺杂浓度的关系,虚线是按照电子浓度和 Si 的浓度相等拟合的直线)

大,而迁移率则从 $300\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 左右降低到 $100\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 左右,这主要是 Si 杂质对电子的散射作用相应增强造成的.

考虑到电子在掺 Si 的 GaN 体材料中具有费米分布,计算得到的电子浓度和 Si 浓度的关系,如图 2 中的实线所示.假设电子浓度用 n 表示, Si 的掺杂浓度用 N_{Si} 表示,电离的 Si 的浓度用 N_{Si}^+ 表示,则根据电中性条件 $n = N_{\text{Si}}^+$,代入得到

$$N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} f_{1/2} \left(\frac{E_F - E_C}{k_0 T} \right) = \frac{N_{\text{Si}}}{1 + 2 \exp \left(\frac{E_F - E_D}{k_0 T} \right)},$$

其中 N_c 表示 GaN 导带的有效状态密度,一般地,

$$N_c = 2 \frac{(2\pi m_n^* k_0 T)^{3/2}}{h^3}.$$

以上各参数的物理意义如下: $f_{1/2}$ 是费米积分, E_F 是费米能级, E_C 是导带底的电势能, E_D 是 Si 的能级, k_0 表示玻尔兹曼常数, T 是温度, m_n^* 是电子有效质量, h 是普朗克常数.如果取 Si 的电离能 $E_C - E_D = 0.02\text{ eV}$, $T = 300\text{ K}$, $m_n^* = 0.2 m_0$, m_0 是电子静止质量.则当 Si 的浓度为 $8.1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 时,电子浓度为 $1.52 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$,此时 E_C 和 E_F 重合,即发生简并.在简并半导体中,杂质的离化率小于 1,如图 2 中的实线所示,但实验结果表明,电子浓度和 Si 浓度基本一致,如图 2 中的虚线所示.这说明,在这种重掺杂的情况下,杂质带导电的特性表现出来了.

图 3 列出了所有样品的 AFM 图片.从图 3 可以看到,在 740°C 和 900°C 生长的这两组样品的表面形貌都表现出一个共同的规律,即在相同的生长温度下,当样品非掺或掺杂水平较低时,表面形貌相差较小,如图 3(a)~(d)和(g)~(i)所示, 740°C 生长的样品表面都存在很多微小的坑, 900°C 生长的样品表面则都表现出清晰的原子台阶;只有当掺杂水平较高时,表面形貌才会明显恶化,如图 3(e)~(f)和(j)所示, 740°C 生长的样品表面变成了很多锥状突起, 900°C 生长的样品表面则出现面积较大的深坑.对比图 3(c)和(h)这两个不同温度生长的样品可以看到,它们的表面形貌存在着本质的不同,表明高温生长条件对提高晶体质量有很大的帮助.注意图 2 中与之对应的掺 Si 浓度在 $2 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 左右的这两个数据点,尽管在 740°C 生长的样品相对 900°C 生长的具有更低的掺杂浓度,但其迁移率反而也更低,说明在这种情况下低温生长造成的晶体质量下降也会影响迁移率.

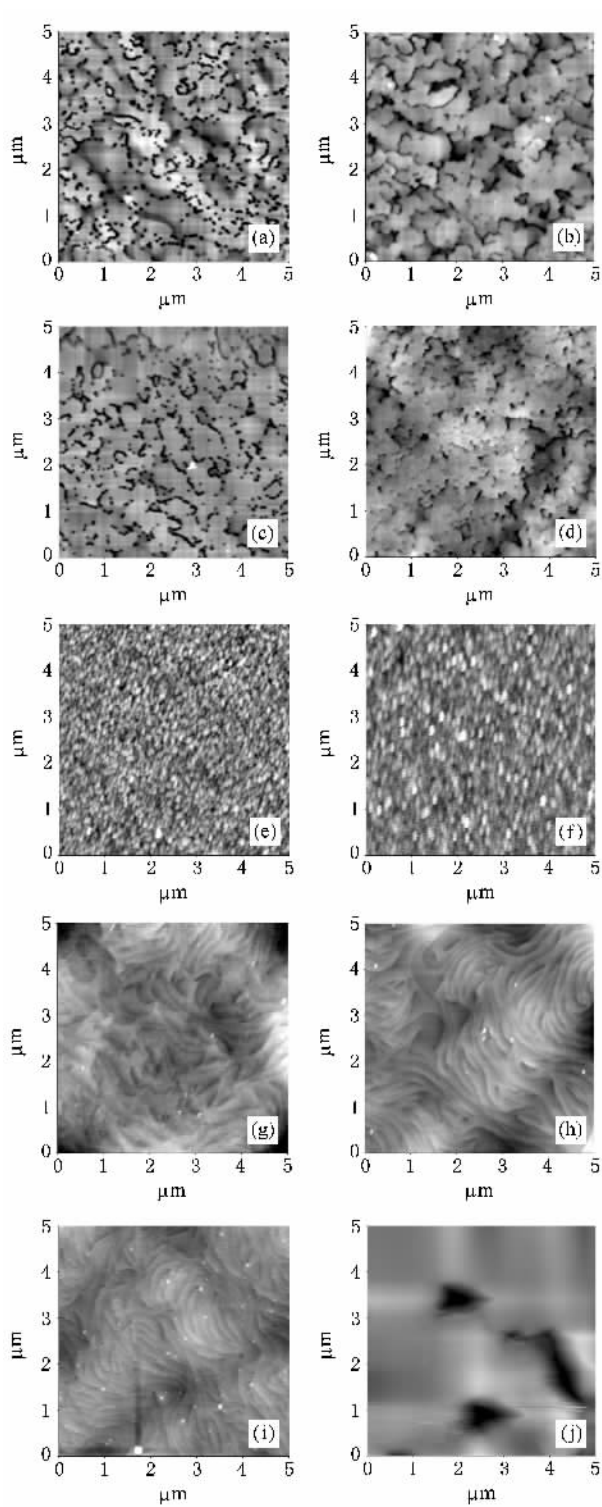
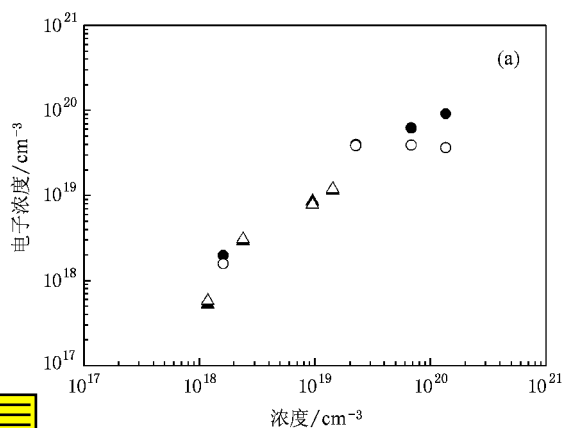


图 3 样品表面的 AFM 图片((a)~(f) 740°C 生长的样品,均方根粗糙度分别为 2.78 nm 、 0.962 nm 、 1.926 nm 、 0.738 nm 、 2.827 nm 和 2.694 nm) (a) TMGa 生长的非故意掺杂样品 (b) TEGa 生长的非故意掺杂样品 (c)~(f) TEGa 生长的掺 Si 的样品,分别对应 SiH_4 的流量为 0.635 nmol/min 、 8.93 nmol/min 、 26.8 nmol/min 和 53.6 nmol/min ; (g)~(j) 900°C 生长的样品,分别对应 SiH_4 的流量为 1.35 nmol/min 、 2.71 nmol/min 、 10.8 nmol/min 和 16.2 nmol/min ,均方根粗糙度分别为 0.228 nm 、 0.265 nm 、 0.291 nm 和 92.8 nm

此外,由于厚度的原因,我们只比较了 900℃ 生长的样品的(002)晶面 ω -2 θ 扫描的 XRD 半宽和图 3(g)~(j)对应的样品依次为 365 arcsec, 398 arcsec, 419 arcsec 和 431 arcsec. 即随着掺杂水平的提高, XRD 半宽逐渐变宽,这也意味着晶体质量逐渐恶化. 因此,从以上的讨论可以看出,在器件设计时要综合考虑掺杂对电特性、表面形貌和晶体质量的影响,必要时要进行折中处理.

图 4(a)和(b)表示了所有掺 Si 样品在退火前后电子浓度和迁移率的变化情况. 可以看出,退火前后所有样品的迁移率基本保持不变;当 Si 的掺杂浓



度小于 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时,退火对电子浓度的影响很小. 但 Si 掺杂浓度大于 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的样品的电子浓度在退火以后明显减小,尤其是当 Si 掺杂浓度为 10^{20} cm^{-3} 左右时,退火后电子浓度由 $9.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 下降到 $3.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 其原因可能是 Si 作为 IV 族元素,在 GaN 中是既可以作为施主,也可以作为受主的双性杂质. 当 Si 掺杂浓度较高时,一部分 Si 会取代 N 形成受主,从而起到补偿作用^[10]. 而在我们的实验中, Si 的补偿特性是在退火后才明显表现出来的,这说明对于低温生长的 n 型 GaN,热处理的过程有助于 Si 原子取代 N 原子形成受主.

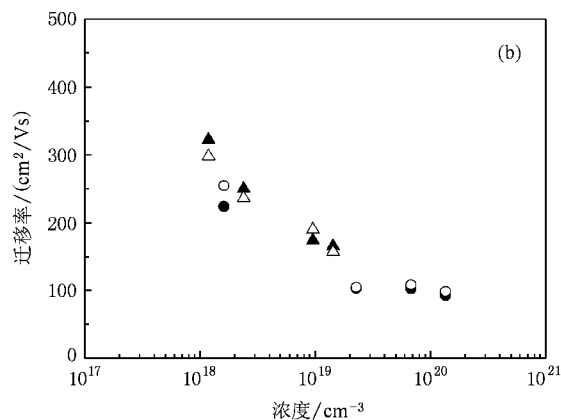


图 4 (a)退火前后掺 Si 样品的电子浓度. (b)退火前后掺 Si 样品的迁移率(圆形表示 740℃ 生长的样品,三角形表示 900℃ 生长的样品,实心图形表示退火前的值,空心图形表示在氧气中退火以后的值)

4. 结 论

本工作研究了低温下生长的 n 型 GaN 的电学特性. 通过 ECV 测试发现,在 740℃ 下采用 TEGa 作为 Ga 源生长的非故意掺杂的 n 型 GaN 样品比采用 TMGa 作为 Ga 源的样品具有更小的背景杂质浓度. 在 740℃ 和 900℃ 下生长的 Si 掺杂浓度介于 10^{18} cm^{-3} 和 10^{20} cm^{-3} 之间的 n 型 GaN 的电子浓度和 Si 的浓度近似满足线性关系,表现出杂质带导电特性. AFM 测试表明相同生长温度下较低的掺杂水平对

表面形貌影响较小,只有掺杂水平相对较高时,样品的表面形貌才会明显恶化. 同时,较低的生长温度也会导致迁移率下降. XRD 结果表明生长样品的晶体质量随掺杂水平的提高而恶化. 因此,在器件设计时要综合考虑掺杂对电特性、表面形貌和晶体质量的影响,必要时要进行折中处理. 退火对掺 Si 浓度小于 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的样品没有影响,而会使掺 Si 浓度大于 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的样品的电子浓度下降,说明在低温生长条件下热处理过程可以促使 Si 杂质表现出补偿作用.

- [1] Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, Nagahama S, Yamada T, Mukai T 1995 *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **34** L1332
- [2] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, Iwasa N, Yamada T, Matsushita T, Kiyoku H, Sugimoto Y 1996 *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letter* **35** L74
- [3] Luo Y, Guo W P, Shao J P, Hu H, Han Y J, Xue S, Wang L,

Sun C Z, Hao Z B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2720 (in Chinese)

- [罗毅、郭文平、邵嘉平、胡慧、韩彦军、薛松、汪莱、孙长征、郝智彪 2004 物理学报 **53** 2720]
- [4] Sheu J K, Tsai J M, Shei S C, Lai W C, Wen T C, Kou C H, Su Y K, Chang S J, Chi G C 2001 *IEEE Electron Device Letters* **22** 460
- [5] Tu R C, Tun C J, Shen J K, Kuo W H, Wang T C, Tsai C E, Hsu

J T , Chi J , Chi G C 2003 *IEEE Electron Device Letters* **24** 206

[6] Kuo C H , Chang S J , Su Y K , Wu L W , Chen J F , Shen J K , Tsai J M 2003 *IEEE Transactions on Electron Devices* **50** 535

[7] Zhang J C , Wang J F , Wang Y T , Yang H 2004 *Acta Phys . Sin .* **53** 2467 (in Chinese) [张纪才、王建锋、王玉田、杨 辉 2004 物理学报 **53** 2467]

[8] Cho Y H , Song J J , Keller S , Minsky M S , Hu E , Mishra U K , DenBaars S P 1998 *Appl . Phys . Lett .* **73** 1128

[9] Dalfors J , Bergman J P , Holtz P O , Semelius B E , Monemar B , Amano H , Akasaki I 1999 *Appl . Phys . Lett .* **74** 3299

[10] Halidou I , Benzarti Z , Chine Z , Boufaden T , El Jani B 2001 *Microelectronics Journal* **32** 137

[11] Noh S K , Lee C R , Park S E , Lee I H , Choi I H , Son S J , Lim K Y , Lee H J 1998 *Journal of the Korean Physical Society* **32** 851

[12] Matsuoka T , Okamoto H , Takahata H , Mitate T , Mizuno S , Uchiyama Y , Makimoto T 2004 *Journal of Crystal Growth* **269** 139

Study on electrical properties of n-GaN grown at low temperature by metal-organic vapor phase epitaxy^{*}

Wang Lai Zhang Xian-Peng Xi Guang-Yi Zhao Wei Li Hong-Tao Jiang Yang Han Yan-Jun Luo Yi
(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics / Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology ,
Department of Electronic Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)
(Received 12 December 2007 ; revised manuscript received 29 December 2007)

Abstract

Electrical properties of n-GaN grown at 740℃ and 900℃ by metal-organic vapor phase epitaxy were studied in detail. According to the electrochemical capacitance-voltage measurement , it is helpful to reduce the background impurity concentration in unintendedly-doped n-GaN grown at low temperature using TEGa as Ga precursor rather than TMGa. The results of Hall effect measurement of heavily Si-doped n-GaN show that , as Si concentration increases , the electron concentration increases almost linearly , which exhibits the dopant band conducting effect , while the electron mobility decreases. Atomic force microscope and X-ray diffraction measurements show that the surface morphology and crystal quality of most samples were determined by growth temperature and Si doping level. The surface morphology of all samples had a visible change only when the doping level was much higher at the same growth temperature. On the other hand , after the samples were annealed in oxygen , the electron mobility of all the samples remained almost constant , but the electron concentration decreased when the Si concentration was larger than $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. This result indicates that in the heavily Si-doped n-GaN grown at low temperature , the annealing process could result in the formation of acceptors due to the replacement of N by Si atoms.

Keywords : n-GaN , electron concentration , mobility
PACC : 7360L , 7280E , 7155G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60536020 and 60390074) , the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2006CB302801 , 2006CB302804 , 2006CB302806 and 2006CB921106) , the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03A105) , and the Natural Science Foundation of Beijing , China (Grant No. D0404003040321) .