

极化诱导实现 AlGa_xN 薄膜材料中的超高电子浓度 (10^{20} cm^{-3}) 掺杂*

李世彬[†] 肖战菲 苏元捷 姜晶 居永峰 吴志明 蒋亚东

(电子科技大学光电信息学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

(2011 年 12 月 1 日收到; 2012 年 2 月 10 日收到修改稿)

材料的载流子浓度和迁移率是影响器件性能的关键因素, 变温 Hall 测试结果证明杂质掺杂 AlGa_xN 中的载流子浓度和迁移率随温度降低而减小. 然而极化诱导掺杂的载流子浓度和迁移率不受温度变化的影响. 以准绝缘的 GaN 体材料作为衬底, 在组分分层渐变的 AlGa_xN 中实现的极化诱导掺杂浓度仅仅在 10^{17} cm^{-3} 数量级甚至更低. 本研究采用载流子浓度为 10^{16} cm^{-3} 量级的非有意 n 型掺杂 GaN 模板为衬底, 用极化诱导掺杂技术在分子束外延生长的 AlGa_xN 薄膜材料中实现了高达 10^{20} cm^{-3} 量级的超高电子浓度. 准绝缘的体材 GaN 半导体作衬底时, 只有表面自由电子作为极化掺杂源, 而非有意掺杂的 GaN 模板衬底除了提供表面自由电子外, 还能为极化电场提供更多的自由电子“源”, 从而实现超高载流子浓度的 n 型掺杂.

关键词: 超高电子浓度, 极化诱导掺杂, 线性渐变, AlGa_xN 膜

PACS: 37.10.De, 34.20.Gj, 31.70.-f, 73.40.-C

1 引言

GaN 及相关的宽禁带氮化物半导体, 如 AlGa_xN 膜, 由于具有较高的饱和电子速率和饱和偏压等优良材料特性, 在光伏、高功率、高频、高温器件等应用领域备受关注^[1-3]. 众所周知, 传统的掺杂物 (如 Si 和 Mg) 会在材料中引起更多的错位. 由于 GaN 及其铝化合物的禁带较宽 ($> 3.4 \text{ eV}$), 导致 AlGa_xN 薄膜材料中的 p 型或 n 型掺杂都很难实现超高载流子浓度^[4,5]. 此外, 电子气的迁移率会随着掺杂浓度的升高而降低, 且随着温度的升高, 只有改变膜层的结构和组分以改善电子气的稳定性^[6]. 因此, 杂质掺杂不是在氮基异质结中实现超高载流子浓度的上选方法.

III-IV 系材料的纤锌矿晶体结构 (六方晶体) 在 c-(0001) 方向上具有较高的自极化和/或压电极化效应^[6]. III-N 族材料的这种极化特性使得采用极化诱导方法实现高浓度掺杂具有可行性. AlN

和 GaN 的极化差异较大, 同时采用分子束外延技术能够很好控制 AlGa_xN 薄膜材料中的铝组分的线性变化 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $x = 0-0.3$), 进而在 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 薄膜材料内构建出极化电场.

前期研究结果已证明, 在 GaN 及其合金材料中掺 Mg 而实现 p 型掺杂的掺杂效率低 (Mg 的掺杂有效率为 1%). 因此利用极化增强或诱发的 p 型掺杂引起了广泛的关注^[7,8]. 此外, 极化诱导 n 型掺杂的机理已经得到很好的解释, 并应用于 AlGa_xN/GaN 异质结器件中. 然而, 根据已有的报道结果, 采用准绝缘的 GaN 为衬底, 在铝组分线性渐变的 AlGa_xN ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $x = 0-0.3$) 中实现极化诱导 n 型掺杂, 得到的电子浓度仅在 10^{17} cm^{-3} 量级甚至更低^[9,10]. 氮基异质结的广泛应用要求超高电子浓度和稳定的电子气, 而在不受温度影响的情况下, 目前能达到的电子浓度远远满足不了人们对器件性能的要求. 因此, 本研究通过采用非有意掺杂 GaN 模板为衬底, 极化诱导掺杂的线性渐变 AlGa_xN 薄膜提供了掺杂“源”, 从而在线性渐变的 AlGa_xN 薄

* 国家自然科学基金 (批准号: 61101029) 资助的课题.

† E-mail: shibinli@uestc.edu.cn

膜层中实现了超高浓度 (10^{20} cm^{-3}) 的极化诱导 n 型掺杂.

2 极化诱导掺杂

2.1 理论基础

对于纤锌矿类 (六方晶系) 材料, 自极化和压电极化效应都会在晶体中形成极化电场. 而在立方晶系材料中, 由于材料内部结构的标准对称性, 极化变量的绝对值

$$\nabla \cdot \mathbf{P} = 0, \quad (1)$$

其中, \mathbf{P} 为极化矢量.

因此在这种对称结构的材料体系中, 极化电场为零. 然而, 如果在外延生长六面晶系的 AlGaIn 合金时, 线性地改变铝的组分, 由于材料结构的非对称性, 沿 c-(0001) 产生的极化变量不会被抵消, 最终会在材料中形成极化电场 [11]

$$N_D^{\text{pol}}(z) = \nabla \cdot \mathbf{P} = \partial \mathbf{P}(z) / \partial z, \quad (2)$$

其中, N 为极化场变化梯度, z 为 c-(0001) 方向位移.

如图 1(a) 所示, 以 GaN 为衬底, 生长铝组分从 GaN 到 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0-0.3$) 线性渐变

的 AlGaIn 层. 在这种线性渐变的材料中, 由于其晶格变化很小 ($< 2\%$), 而且压电极化效应不是线性变化, 因此可以忽略压电极化效应的作用. 采用这种线性渐变方式生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金的能带变化如图 1(b) 所示, 其中 CB 和 VB 分别表示导带和价带. GaN 和 AlN 的自极化值分别为 -0.029 和 -0.081 C/m^2 . 因此随着 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中 Al 组分从 0 到 0.3 线性增加, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金材料中的自极化增强, 因此自极化产生的电场为

$$\rho_{\text{sp}} = -\nabla \cdot \mathbf{P} > 0. \quad (3)$$

均匀附着于 GaN 上的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中的极化强度为 [11]

$$P(x) = [(2x + 1.187x^2) + 3.25x] \times 10^{13}, \quad (4)$$

其中, $2x + 1.187x^2$ 为压电极化部分, $3.25x$ 为自极化部分. x 为 Al 组分的含量, 且 $x(z) = x_0(z/z_0)$, z_0 为 AlGaIn 层生长方向的位移.

可得渐变层诱导的载流子浓度为 [11]

$$\rho_n(x_0, z_0) = \frac{x_0}{z_0} \left(5.25 + 2.375x_0 \frac{z}{z_0} \right) \times 10^{21}, \quad (5)$$

其中, $\rho_n(x_0, z_0)$ 为位移 z 处的载流子浓度, 单位为 cm^{-3} , z_0 的单位为 \AA .

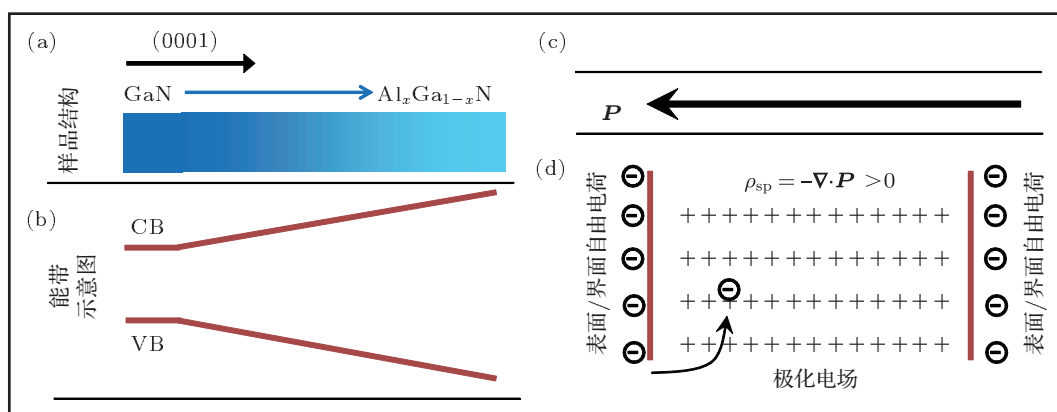


图 1 表面及界面电荷对极化电荷的贡献示意图

由 (5) 式知, 掺杂浓度可由合金组分 x 或组分渐变层厚度 z_0 来调节. 如果组分渐变层厚度 z_0 低于非简并载流子的德布罗意波长 (170 \AA) 或简并载流子的费米波长 (30 nm), 自由电子气在 z 方向是量子化的, 并且呈准二维电子气形态. 然而, 对厚的组分渐变区, 电子气呈三维状态. 并由公式可知, 渐变层厚度越小, Al 组分越高, 载流子浓度越高.

如图 1(c) 所示, 在组分线性渐变的 AlGaIn 合金薄膜的生长方向 (c-(0001)) 确实存在一个稳定的自极化电场. 这个正电特性的电场能够将周围的负电特性的自由电荷吸入其中, 以满足泊松分布和电中性, 从而在无任何掺杂杂质的材料中实现超高浓度的 n 型掺杂. 采用适当的渐变层厚度和 Al 含量, 以 GaN 模板为基板, 与只能为极化电场提供表面电

荷的体材 GaN 基底相比, 其上生长的 AlGaN 薄膜中电子浓度高两个数量级以上.

2.2 实验方法

众所周知, 由施主杂质掺杂得到的 n 型材料 (如 Si 作为分子束外延 (MBE) 氮化物生长的 n 型掺杂施主) 中的自由电子是受热激活, 其中的自由电子的浓度和迁移率都与材料的温度值成正比关系. 即温度升高, 载流子浓度和迁移率也随之呈正比增加, 温度降低, 载流子浓度和迁移率也降低. 然而, 热激活的电子随着温度的变化会表现出“冻结”现象, 即温度降低, 自由电子的浓度会急剧下降, 同时载流子迁移率也会降低.

为了验证是极化诱导作用在线性渐变的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金中实现的 n 型掺杂, 而非杂质掺杂, 使用 Hall 测试法得到制得 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金中电子浓度和迁移率随温度变化的关系. 因为杂质提供的载流子随温度降低, 其浓度和迁移率都急剧下降, 所以, 若电子浓度和迁移率不随温度变化, 则可验证本研究得到的超高电子浓度是通过极化诱导方法获得的.

本研究分别采用准绝缘的 GaN 体材料和生长在蓝宝石 (sapphire) 上的 GaN 模板为衬底, 生长线性渐变的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0-0.3$) 合金薄膜, 作为测试材料, 用于比较文献中方法和本文所述方法得到的载流子及其迁移率. 材料生长设备为美国 Veeco 公司设计制造的 GenII 分子束外延 (MBE) 系统. 采用 X 射线衍射倒易空间图 (RSM) 来表征不同衬底制备薄膜的结构特性.

3 实验测试结果

前期的实验结果已经证明, 采用与本研究相同的线性渐变工艺生长的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金中, Al 组分超过 30% ($x \geq 0.3$) 时, AlGaN 合金薄膜中材料晶体结构已经松弛^[12]. 这种晶体结构松弛的薄膜具有很多的缺陷, 因此采用松弛的薄膜材料制备的半导体器件的漏电流较大, 器件的性能恶化. 根据这一研究结果, 选定本研究工作中线性渐变的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 合金中 Al 的组分最大值为 0.2.

图 2 为采用准绝缘的 GaN 体材料为衬底, 生长的 Al 组分分别为 10% 和 20% 的线性渐变 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 的 X 射线衍射 RSM 图. 由图 2 的实验结果可知, 两个样品的 GaN 衬底都有较强的 X 射线衍射峰, 而且随着外延薄膜材料中 Al 组分的增加而逐渐形成“尾”状峰. 两者的“尾”状峰基本上都处在垂直于衬底峰的方向, 由此证明外延生长的 AlGaN 的晶格体系没有松弛, 薄膜材料质量满足器件使用需要. 图 2(a) 的“尾”状峰强度略强于图 2(b). 这一结果说明, 采用外延生长的线性渐变 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 材料, 由于晶格和衬底晶格差异较小而质量高于线性渐变的 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 材料. 然而根据极化诱导掺杂理论, 线性渐变的 AlGaN 材料的掺杂浓度随 Al 的组分增加而增加, 掺杂浓度与线性渐变薄膜厚度成反比. 因此在追求极化诱导掺杂浓度和材料质量方面存在一个折中和平衡. 因此在制备器件时应考虑对载流子浓度和薄膜材料晶体质量需求的综合平衡.

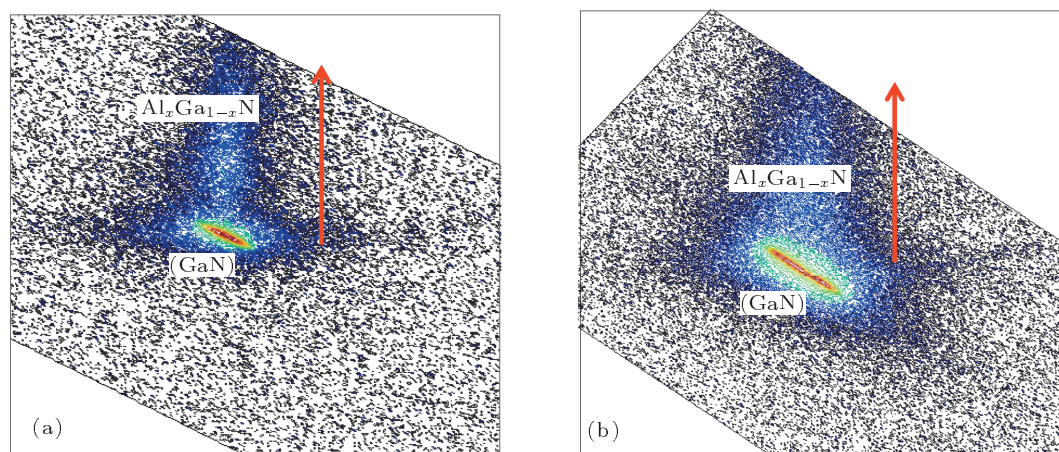


图 2 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 膜层在基底上的张力示意图 (a) Al 组分为 10%; (b) Al 组分为 20%

如图 3 所示, 杂质掺杂的 GaN 基底的电子浓度随温度的降低而明显地减小, 极化效应实现的 n 型掺杂 AlGaIn 半导体中, 自由电子的运动与温度无关, 因此不会在低温状态下被“冻结”, 即极化引入的自由电子的浓度和迁移率不会随温度变化而明显改变. 图 3 所示 Hall 测试结果表明: 由于非有意掺杂的衬底中存在大量自由电子作为极化电场引入电子的“源”, 所以用非有意掺杂 GaN 模板作为衬底生长的线性渐变的 AlGaIn 薄膜的电子浓度高达 10^{20} cm^{-3} . 在相同铝组分条件下, 其自由电子浓度与准绝缘体材料 GaN 上生长的线性渐变 AlGaIn 薄膜中的电子浓度相比, 高两个数量级以上.

将对应的渐变层厚度 (100 nm) 和 Al 组分含量代入 (5) 式, 可得到载流子浓度的理论计算最大值为 $1.097 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. (5) 式是基于准绝缘 GaN 体材料的载流子模拟计算公式, 实验测试得 GaN 体材料中载流子浓度最大值为 $0.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 测量结果与理论计算的微小偏差源于理论模型的简化和极化系数本身不精确. 而本研究使用 GaN 模板为基底, 得到的载流子浓度保持在 $0.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 量级, 比 GaN 体材上的载流子浓度高两个数量级. 原因是薄膜 GaN 基底材料中, 除了表面电荷外, 极化电场可将衬底薄膜内的自由电子吸入电场, 作为线性渐变生长的 AlGaIn 薄膜中极化电场的掺杂“源”, 而准绝缘 GaN 体材料只有表面自由电子作为极化电场的掺杂源, 从而使前者比后者高出两个数量级以上的掺杂浓度.

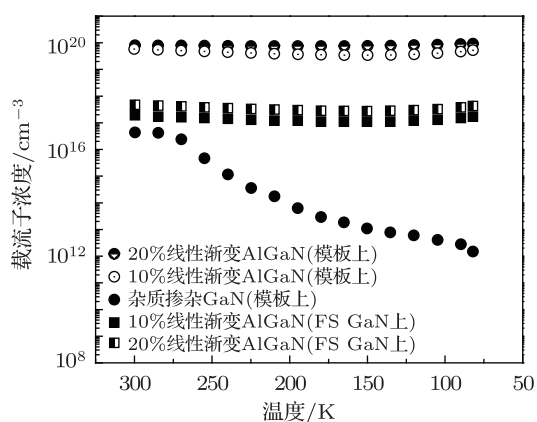


图 3 载流子浓度随温度的变化 图中 FS GaN 表示自支撑 GaN 衬底

由于相同的材料在相同的温度环境下, 载流子浓度和迁移率成反比关系, 因此如图 4 所示, 以准绝缘 GaN 体材料为衬底与用非有意掺杂的 GaN 模板为衬底的样品相比, 在前者上极化诱导实现的 n

型掺杂载流子迁移率较后者低. 由理论公式 (5) 中也可得出此规律. 此外, GaN 体材料为衬底制备的薄膜中载流子迁移率高的另一重要原因在于, 采用 GaN 体材料上生长的薄膜晶体中的缺陷明显少于 GaN 模板上生长的晶体中的缺陷.

根据已经报道的实验研究结果, 由图 3 可以明显看出, 非有意掺杂的 GaN 模板上生长的 AlGaIn 中的三维电子气具有退化特性, 所以载流子迁移率低于非退化电子气. 参考文献 [13] 中计算的 GaN 薄膜中的电子迁移率与载流子浓度关系表明: 随着电子浓度从 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 由于声子散射的作用, 迁移率将会降低 3.4 倍. 在本研究实验中, 采用非有意掺杂 GaN 为衬底, 10% 铝组分的线性渐变 AlGaIn 薄膜中电子迁移率在室温条件下约为 $190 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ($n_{3D} = 1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), 而以准绝缘 GaN 体材料为衬底, 相同组分的线性渐变 AlGaIn 薄膜中的电子迁移率约为 $81 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ($n_{3D} = 4.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). 因此, 两者的载流子迁移率变化比例约为 2.3. 同样, 对于 20% 铝组分的线性渐变 AlGaIn 薄膜, 载流子迁移率变化比例约为 2.4. 这一分析结果表明, 在线性渐变的 AlGaIn 薄膜中, 电子与电子间的散射作用对迁移率有很大的影响.

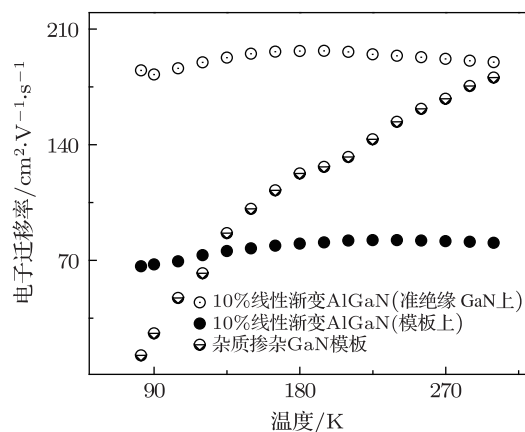


图 4 电子迁移率随温度的变化

如图 4 所示, 极化诱导掺杂的载流子迁移率不受温度影响, 而杂质掺杂的 GaN 基片上, 来自施主杂质的电子因降温被“冻结”, 导致迁移率明显降低. 根据 Hall 测量的结果, 杂质掺杂的样品中载流子浓度和迁移率在温度降低时明显降低, 表现出“冻结”现象. 而对极化诱导掺杂样品, 载流子的浓度和迁移率由于与热激活无关, 所以在温度降低时不被“冻结”. 因此可以确定本研究中生长的铝组分线性渐变的 AlGaIn 薄膜中的自由电子是由极化

诱导实现的.

4 结论

本文报道了以非有意掺杂 (n 型, 约 10^{16} cm^{-3}) 的 GaN 模板为衬底, 在铝组分线性渐变的 AlGaIn 薄膜中实现了高达 10^{20} cm^{-3} 的极化诱导超高电子浓度. 将材料进行不同温度的 Hall 测试, 结果证实了极化掺杂的自由电子浓度和迁移率不随温度变化, 没有表现出杂质掺杂载流子浓度和迁移率随温度降低的“冻结”现象. 以非有意掺杂 GaN 模板为基底的材料中电子浓度达到了 $0.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 比目前所报道的准绝缘块状 GaN 材料为基底得到的

电子浓度高两个数量级以上. 采用非有意掺杂 GaN 模板为衬底, 除了表面电荷外, 极化电场还可以将衬底薄膜内的自由电子吸入电场, 作为线性渐变生长的 AlGaIn 薄膜中极化电场的掺杂“源”, 从而实现超高载流子浓度的掺杂. 而准绝缘 GaN 体材料只有表面自由电子作为极化电场的掺杂源, 因此得到的极化掺杂载流子浓度比前者低两个数量级以上. 在线性渐变的 AlGaIn 薄膜中实现超高载流子浓度的掺杂, 为提高基于氮化镓基异质结的器件响应速率提供了可能性. 由于得到材料的电子浓度和迁移率不受温度影响, 因此基于氮化镓材料的异质结的器件的稳定性将会得到提高.

-
- [1] Chang J Y, Liou B T, Lin H W, Shih Y H, Chang S H, Kuo Y K 2011 *Opt. Lett.* **36** 3500
- [2] Gonschorek M, Carlin J F, Feltn E, Py M A, Grandjean N 2011 *Appl. Phys.* **109** 063720
- [3] Holzworth M R, Rudawski N G, Pearton S J, Jones K S, Lu L, Kang T S, Ren F, Johnson J W 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 122103
- [4] Altahtamouni T M, Sedhain A, Lin J Y, Jiang H X 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 092105
- [5] Zhang L, Ding K, Liu N X, Wei T B, Ji X L, Ma P, Yan J C, Wang J X, Zeng Y P, Li J M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 101110
- [6] Zhang J F, Wang C, Zhang J C, Hao Y 2006 *Chin. Phys.* **15** 1060
- [7] Simon J, Protasenko V, Lian C, Xing H, Jena D 2010 *Science* **327** 60
- [8] Zhang L, Ding K, Yan J C, Wang J X, Zeng Y P, Wei T B, Li Y Y, Sun B J, Duan R F, Li J M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **97** 062103
- [9] Zhong F, Li X H, Qiu K, Yin Z J, Ji C J, Cao X C, Han Q F, Chen J R, Wang Y Q 2007 *Chin. Phys.* **16** 2786
- [10] Jena D, Heikman S, Speck J S, Gossard A, Mishra U K 2003 *Phys. Rev. B* **67** 153306
- [11] Jena D 2003 *Ph. D. Dissertation* (USA: University of California)
- [12] Li S, Ware M E, Kunets V P, Hawkridge M, Minor P, Wu J, Salamo G J 2011 *Phys. Status Solidi C* **8** 2182
- [13] Ridley B K 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4020

Polarization induced ultra-high electron concentration up to 10^{20} cm^{-3} in graded AlGaIn*

Li Shi-Bin[†] Xiao Zhan-Fei Su Yuan-Jie Jiang Jing Ju Yong-Feng
Wu Zhi-Ming Jiang Ya-Dong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(Received 1 December 2011; revised manuscript received 10 February 2012)

Abstract

Carrier concentration and mobility of materials are key factors affecting device performance. Hall tests at different temperatures demonstrate that the carrier concentration and mobility in impurity-doped AlGaIn decrease with temperature decreasing. However, carrier concentration and mobility obtained by polarization-induced doping are independent of temperature. Using quasi-insulating GaN as substrate, the electron concentration obtained in the linearly graded AlGaIn film through impurity-doping is only 10^{17} cm^{-3} or less. In this study, using unintentional impurity doped (n-type, 10^{16} cm^{-3}) GaN template, graded AlGaIn film is grown by molecular beam epitaxial, in which polarization induced ultra-high electron concentration is up to 10^{20} cm^{-3} in graded AlGaIn film without using any dopant. Using quasi-insulating GaN as substrate, only the surface of the free electrons serves as polarization dopant, while unintentionally doped GaN template is used as a substrate, in addition to free electrons on surface/interface, it is also reasonable to surmise more negative charges attracted by polarization electric field to be the source of polarization doping, in the unintentional doped GaN template, thereby achieving an ultra-high carrier concentration via polarization induced n-type doping.

Keywords: ultra-high electron concentration, polarization doping, graded AlGaIn films

PACS: 37.10.De, 34.20.Gj, 31.70.-f, 73.40.-C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61101029).

[†] E-mail: shibinli@uestc.edu.cn