

文章编号:1001-5078(2007)增刊-0971-03

Mg 掺杂的 AlGa_N 的 MOCVD 生长

姚 靖¹, 谢自力¹, 刘 斌¹, 韩 平¹, 张 荣¹, 江若璉¹, 刘启佳¹, 徐 峰¹, 龚海梅², 施 毅¹, 郑有料¹
(1. 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京大学物理系, 江苏 南京 210093; 2. 中国科学院上海技术物理所, 上海 200083)

摘 要: 文章主要研究利用金属有机物化学汽相沉积(MOCVD)方法制备的 Mg 掺杂 AlGa_N 薄膜。根据 Raman 光谱对 Mg 掺杂 AlGa_N 薄膜应力和 X 射线摇摆曲线对晶体质量的研究表明引入高温 AlN 插入层能有效调节应力, 并提高薄膜质量, 降低位错密度。实验发现在保持 Mg 掺杂量不变的情况下, 随着 Al 组分的上升, 材料中出现大量岛状晶核, 粗糙度变大, 晶体质量下降, 由三维生长向二维生长的转变更加困难。同时研究发现 Al 组分的上升和 Mg 掺杂量的增加都会使得螺位错密度上升; Mg 的掺杂对于刃位错有显著影响, 而 Al 组分的上升对刃位错无明显影响。经过退火温度对空穴浓度影响的研究, 发现对于 P 型 Al_{0.1}Ga_{0.9}N 样品, 900℃ 为比较理想的退火温度。

关键词: 金属有机物化学汽相沉积; Mg 掺杂; P 型 AlGa_N; Raman 光谱

中图分类号: TN23; TN304.2

文献标识码: A

Study on Mg-doped AlGa_N Films Grown by Metal Organic Chemical Vapor Deposition

YAO Jing¹, XIE Zi-li¹, LIU Bin¹, HAN Ping¹, ZHANG Rong¹, JIANG Ruo-lian¹, LIU Qi-jia¹, XU Feng¹,
GONG Hai-mei², SHI Yi¹, ZHENG You-dou¹

(1. Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials, Nanjing 210093, China;
2. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: The growth of Mg doped AlGa_N films grown by metal organic chemical vapor deposition is investigated. Through studying the effect of high temperature AlN interlayer, high temperature AlN can effectively adjust the strain of the films and significantly improve the quality of films, reducing the density of dislocation. With the increase of Al composition, a large number of island-shaped crystal nuclei arise and the quality of films dramatically decreases. Three-dimensional growth mode is difficult to be transformed into two-dimensional one. Both the increase of the fraction of Al and Cp₂Mg flux can increase the density of screw dislocations. The increase of Cp₂Mg flux can dramatically increase the density of edge dislocation, while the fraction of Al has little impact on the density of edge dislocation. Finally, the influence of annealing temperature on the hole concentration of Mg doped Al_{0.1}Ga_{0.9}N sample is studied, finding that 900℃ is the ideal temperature to obtain the P-typed AlGa_N.

Key words: MOCVD; Mg doped; P-AlGa_N; Raman spectrum

1 引 言

纤锌矿结构的 Ga_N 基半导体材料(GaN, InGa_N 以及 AlGa_N)具有禁带宽度大、电子饱和速度高、热导率大、物理化学性能稳定等诸多优点,被广泛地应用于光电子、高温和高功率器件^[1]。AlGa_N 材料具

基金项目:国家重点基础研究发展规划(2006CB604900);国家高技术研究发展规划(2006AA03A103, 2006AA03A142);国家自然科学基金(6039072, 60421003, 60676057);高等学校博士学科点专项科研基金(20050284004)和江苏省自然科学基金项目(BK2005210)。

作者简介:姚 靖(1982-),男,硕士,目前主要从事 Ga_N 基材料生长与器件研究。E-mail:SpriteYJ@gmail.com

收稿日期:2007-07-12

有 3.4eV (GaN) 到 6.2eV (AlN) 的线性可调直接带隙, 是一种重要的光电子材料和光阴极材料。基于 AlGaIn 的异质结被广泛用于制备蓝、绿光发光管和激光器, 场效应晶体管, 以及紫外探测器和高温电子器件等^[2-4]。为了获得更好的紫外发光器件, 仍然有一些问题急需解决, 比如降低 P 型 AlGaIn 外延层的位错密度以及提高 P 型 AlGaIn 材料的空穴浓度。本文主要研究了高温 AlN 插入层、Al 组分以及 Mg 的掺杂量对 Mg 掺杂 AlGaIn 材料质量的影响, 退火温度对 P 型 AlGaIn 材料空穴浓度的影响, 这对于提高 P 型 AlGaIn 材料的质量及其相关的器件性能具有重要意义。

2 实验

本文所用的 AlGaIn: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, H₂ 作为载气。P 型 AlGaIn 薄膜的生长过程如下: 首先在 570℃ 生长约 25nm 的低温 GaN 缓冲层, 然后升温到 1100℃ 生长 2μm 厚的 GaN 层, 接着在 1100℃ 下生长高温 AlN 插入层, 最后再生长 AlGaIn:Mg 外延层。生长完毕后样品在 N₂ 环境中高温退火 20min。AlGaIn 薄膜的 Al 组分可根据 Vegard 定律计算得到。实验中所用的拉曼测试系统为 JY HR800, 测试温度为室温。利用 Philips X'pert X 射线衍射仪对试样进行分析。SEM 分析在 JEOL 扫描电子显微镜上进行, 加速电压 10kV。

3 结果和讨论

为了有效地提升薄膜的晶体质量, 降低位错密度, 我们在样品中引入高温 AlN 插入层。图 1 为样品 A、B、C 的 Raman 散射图谱。其中样品 A、B、C 分别为引入 10nm、20nm 和 40nm 厚 AlN 插入层的样品, 其他生长参数 (Al 组分 0.2, Mg 流量 300sccm) 均一致。根据 Raman 散射的选择定则, 在入射光平行于 c 轴的背散射模式下, 只允许出现 A₁ (LO) 模和 E₂ (high) 模^[5]。从图中可以看出, 随着高温 AlN 插入层的厚度的增加, Mg 掺杂 AlGaIn 薄膜的 E₂ 模式向低频方向移动, 说明高温 AlN 插入层在薄膜中引入了张应力, 使得薄膜中原来的压应力逐渐得到释放。由此可见, 高温 AlN 插入层的引入能有效地调节应力。从图 2 中还可以看到, 三个样品 (002) 面、(102) 面的摇摆曲线半高宽也随着高温 AlN 插

入层的厚度在一定范围内的增加而逐渐减小。根据研究结果, 对称面 (002) 的 X 射线摇摆曲线半高宽的加宽主要是由螺位错的增加造成的, 而非对称面 X 射线衍射 (h k l) 中 h 或 k 不为 0 的面, 比如 (102) 面 X 射线摇摆曲线半高宽加宽则是由刃位错的增加造成的。并且半高宽越宽, 位错密度越高, 样品质量也越差^[6]。说明随着高温 AlN 插入层的出现以及在一定范围内的增加, 螺位错和刃位错的密度都降低, 薄膜质量有所提高。从生长模式的分析来看, 高温 AlN 插入层之所以能提高薄膜质量主要是由于高温 AlN 插入层在三维生长时, 界面处形成了许多孤立的小岛, 而不是一个连续的 AlN 层, 岛在生长合并的过程中使得许多位错发生转向, 只有部分岛内的位错继续沿着生长方向穿透至外延层, 这样可以大大降低外延层的位错密度。

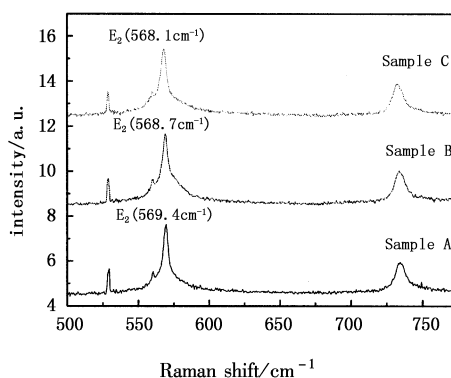


图1 P型 AlGaIn 样品的 Raman 散射

(A, B, C 分别引入 10nm, 20nm, 40nm 厚高温 AlN 插入层)

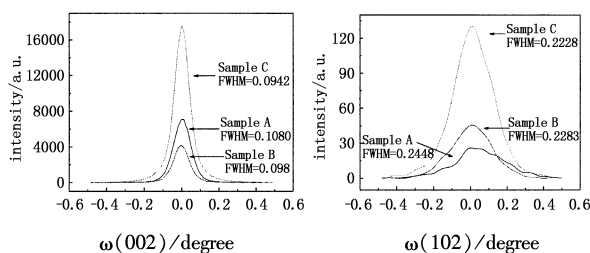
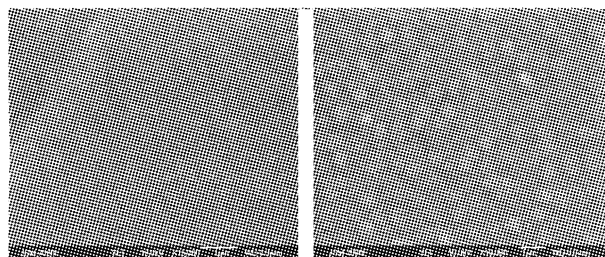


图2 (002) 面和 (102) 面的 X 射线摇摆曲线测量图谱

(A, B, C 分别引入 10nm, 20nm, 40nm 厚高温 AlN 插入层)

接着我们研究了 Al 组分的改变和 Mg 掺杂程度的不同对晶体质量的影响 (均生长了 40nm 厚的高温 AlN 插入层)。样品 E 和 F 分别是 Al 组分为 0.3 和 0.8 的两个 Mg 掺杂 AlGaIn 样品, Mg 的流量均为 300sccm。从 SEM 照片 (如图 3) 中可以看到, 样品 2 中仍然存在许多孤立成核的小岛, 说明样品的三维生长尚未完成; 而样品 1 中小岛已经完全合并, 表面形成平整的外延层。说明随着 Al

组分的上升, Mg 掺杂 AlGa_N 材料由三维生长向二维生长的转变更加困难, 表面变得比较粗糙。这主要是由于 Al 原子的扩散长度比较小, 随着 Al 组分的增加, Mg 掺杂 AlGa_N 外延层不容易实现二维生长^[7]。



(a) 样品 E, Al 组分 0.3 (b) 样品 F, Al 组分 0.8

图3 不同 Al 组分的 Mg 掺杂 AlGa_N 样品表面的 SEM 图像

图4为 Mg 流量保持恒定(150sccm)时, Mg 掺杂 AlGa_N 样品的 X 射线摇摆曲线的半高宽随 Al 组分的变化曲线。由图可见, 随着 Al 流量的增加, 样品(002)面、(102)面摇摆曲线的半高宽都随之增加。所不同的是, (102)面摇摆曲线的半高宽的增加趋势并不明显。图5是在保持 Al 组分不变(0.2)的条件下, Mg 掺杂 AlGa_N 样品的 X 射线摇摆曲线的半高宽随 Mg 的掺杂量的变化情况, 从图中可以看出, 样品的(002)面、(102)面的摇摆曲线的半高宽都随着 Mg 掺杂量的增加而增加, 其中(102)面的摇摆曲线的半高宽的增加非常显著。根据(002)面、(102)面 X 射线摇摆曲线的半高宽的加宽分别反映了螺位错和刃位错的增加^[6], 由图4和图5可以得出, 不论是 Al 组分的上升, 还是 Mg 掺杂量的增大都会形成更多的螺位错, 使得螺位错密度上升。但 Mg 的掺杂对于刃位错的影响较大, 而 Al 组分的上升则对其影响不大。因此为了抑制刃位错的产生, Mg 的流量不能太大。

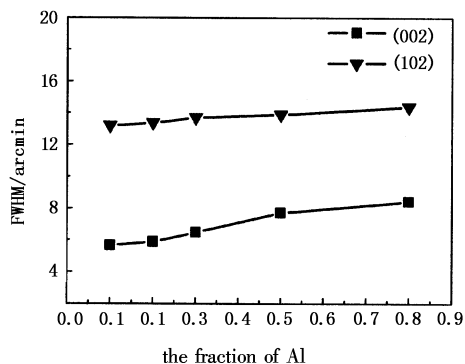


图4 样品的 X 射线摇摆曲线半高宽与 Al 组分的关系

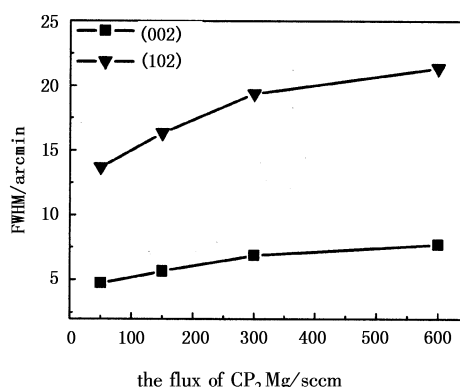


图5 样品的 X 射线摇摆曲线半高宽与 CP₂Mg 流量的关系

合适的退火条件对于 P 型 AlGa_N 材料的影响很大, 尤其是对空穴浓度影响很大。为了获得较高空穴浓度的 P 型 AlGa_N 材料, 我们研究了退火温度对空穴浓度的影响。在 P 型 AlGa_N 薄膜生长过程中, 氨气分解产生的 H 容易与 Mg 结合形成 Mg-H 复合体, Mg 被 H 钝化, 得到的 AlGa_N:Mg 外延层通常为高阻甚至为 N 型^[8]。需要采用退火工艺破坏 Mg-H 复合体, 恢复 Mg 原子的活性。表1为不同退火温度下得到的 P 型 AlGa_N 材料的空穴浓度, 样品 G 为生长了 40nm 高温 AlN 层, Al 组分为 0.1, Mg 流量为 300sccm, 均在 N₂ 气氛中退火 20min。从表中可以看出, 温度过低, 得不到 P 型 AlGa_N 材料; 温度过高, P 型 AlGa_N 材料的空穴浓度反而降低。因此, 退火温度的选择一方面要考虑到温度不能太低, 这样 Mg 原子不能较大程度的激活; 另一方面也要考虑退火温度不能太高, 这样会使得晶格振动加剧, 从而导致外延片质量下降。900℃为一个比较理想的温度, 在这个温度下, N₂ 氛围退火 20min, 我们得到了空穴浓度为 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ P 型 Al_{0.1}Ga_{0.9}N 样品。

表1 Al 组分为 0.1, Mg 流量为 300sccm 的样品 G 的空穴浓度随退火温度的变化

退火温度/℃	空穴浓度/ cm^{-3}
700	未得到 P 型
800	1×10^{17}
900	2×10^{17}
950	9×10^{16}

4 结 论

本文研究了 Mg 掺杂的 AlGa_N 材料的 MOCVD 生长。高温 AlN 插入层的引入能有效调节应力, 提升薄膜质量, 降低位错。实验发现随着 Al 组分的上

(下转第 980 页)

会发生变化。由人工添加污染实验得知,不同的污染物质对制冷量的影响有显著的差距,不同物质对制冷能力的污染限会有倍数的差别。即便能够建立起多污染物释放率随温度的对应关系,要进一步把这种规律与回热器的多物质污染限联系起来,仍然是一件棘手的工作。污染物在回热器上凝结形态也存在一些复杂的变数,可能与制冷机的工作模式有关,不同的形态可能影响污染限,从而也会使寿命评估发生离散。

加速试验的退化曲线提示我们,对冷头温度随时间变化进行拟合,有望获得“参数退化”模型,进而利用有限的试验数据外推到寿命判据对应的寿命时间,以进一步节省试验时间,实现另一种“加速方法”。但是,如果从污染的过程考察此“方法”,仍然存在较大的不确定性。这是因为污染物的释放率是随时间递减的,污染物的释放总量是一定的,如果污染总量不足以使制冷量下降到超出寿命判据,寿命前期得到的退化规律将不宜外推到寿命后期。

这些问题都有待于深入研究,相信研究成果无论对产品寿命行为的认识抑或是对设计与制造过程都不无裨益。

(上接第973页)

升,Mg掺杂AlGa_{0.1}N材料由三维生长向二维生长的转变更加困难,表面更为粗糙。研究发现不论是Al组分的上升,还是Mg掺杂量的增大都会形成更多的螺位错,使得螺位错密度上升;Mg的掺杂对于刃位错的影响较大,而Al组分的上升对刃位错影响不大。经过退火温度对空穴浓度影响的研究,发现900℃为比较合适的退火温度,得到了空穴浓度为 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ P型Al_{0.1}Ga_{0.9}N样品。

参考文献:

- [1] Jain S C, Willander M, Narayan J, et al. III-nitrides: growth, Characterization and properties [J]. J. Appl. Phys., 2000, 87: 965.
- [2] Khan M Asif, Chen Q, Sun C J, et al. Enhancement and depletion mode GaN/AlGa_{0.1}N heterostructure field effect transistors [J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 68: 514.
- [3] J P Zhang, A Chitnis, V Adivarahan, et al. Milliwatt power deep ultraviolet light-emitting diodes over sapphire

参考文献:

- [1] J C Mullie, P C Brunis, T Benschop. Development of the LSF95xx 2nd generation flexure bearing coolers [C]//SPIE, 2005, 5783: 178 - 186.
 - [2] Xavier Breniere, Alain Manissadjian, Michel Vuillermet. Reliability optimization for IR detectors with compact cryocoolers [C]//SPIE, 2005, 5783: 21 - 32.
 - [3] J M Cauquil, J Y Martin, P Bruins, et al. Update on life time test results and analysis carried out on Thalse Cryogenics integral coolers (RM family) [C]//SPIE, 2003, 4820: 52 - 59.
 - [4] Hiroyuku Kiyota, Minoru Kobayashi, Hiroshi Akao. Long life spaceborne cryocooler for ASTER/SWIR [C]//SPIE, 1997, 2268: 150 - 160.
 - [5] Masakuni Kawada, Hiroyuki Fujisada, Hiroshi Akao, et al. Performance of long-life stirling cycle cryocoolers for ASTER instrument [C]//SPIE, 1997, 3221: 220 - 229.
 - [6] 杨宝玉, 吴亦农, 府华, 等. 污染对微型机械制冷机性能影响的实验研究 [J]. 低温工程, 2006, 2: 25 - 29.
 - [7] 杨宝玉, 府华, 吴亦农, 等. 机械制冷机污染机理与控制技术分析 [J]. 低温工程, 2005, 6: 37 - 41.
-
- with emission at 278 nm [J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 4910.
 - [4] A. Yasan, R. Mcclintock, K. Mayes, et al. 4.5 mW operation of AlGa_{0.1}N-based 267 nm deep-ultraviolet light-emitting diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 4701.
 - [5] Arguello C A, Rousseau D L, Porto S P S. First order Raman effect in Wurtzite-type crystals [J]. Phys. Rev. B, 1969, 181: 1351.
 - [6] H Heinke, V Kirchner, S Einfeldt, et al. X-ray diffraction analysis of the defect structure in the epitaxial GaN [J]. Appl. Phys. Lett., 2000, 77: 2145.
 - [7] C F Shih, N C Chen, S Y Lin, et al. AlGa_{0.1}N films growth on (0001) sapphire by a two-step method [J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 211103.
 - [8] Van Vechten J A, Zook J D, Horning R D, et al. Defeating compensation in wide gap semiconductors by growing in H that is removed by low temperature de-ionizing radiation [J]. Jpn J Appl. Phys., 1992, 31 (11): 3662 - 3663.