

# 掺C高阻GaN的MOCVD外延生长

钟林健<sup>1</sup> 邢艳辉<sup>1</sup> 韩 军<sup>1</sup> 王 凯<sup>1</sup> 朱启发<sup>1</sup> 范亚明<sup>2</sup> 邓旭光<sup>2</sup> 张宝顺<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北京工业大学电子信息与控制工程学院光电子技术省部共建教育部重点实验室,北京 100124

<sup>2</sup>中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所纳米器件与应用重点实验室,江苏 苏州 215123

**摘要** 利用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)技术在蓝宝石衬底上制备了GaN:C薄膜。为得到高阻(或半绝缘)的GaN薄膜,研究了源(CCl<sub>4</sub>)流量和载气对MOCVD外延GaN薄膜电学性能的影响,发现CCl<sub>4</sub>流量和载气对实现高阻的GaN影响很大。当GaN缓冲层采用N<sub>2</sub>作为载气,CCl<sub>4</sub>的流量为0.016 μmol/min时成功实现了GaN的高阻生长,样品A2的方块电阻高达2.8×10<sup>7</sup> Ω/sq。经原子力显微镜(AFM)测试显示,样品的表面形貌较好,粗糙度均在0.3 nm附近,说明C掺杂对外延GaN薄膜的表面形貌没有大的影响。低温荧光光谱测试显示黄光峰与刃型位错有关。

**关键词** 材料; C掺杂; 高阻; 半绝缘; 金属有机物化学气相沉积; GaN薄膜

中图分类号 TN386; O782.9

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0406002

## Growth of the C-Doped High Resistance GaN by MOCVD

Zhong Linjian<sup>1</sup> Xing Yanhui<sup>1</sup> Han Jun<sup>1</sup> Wang Kai<sup>1</sup> Zhu Qifa<sup>1</sup> Fan Yaming<sup>2</sup>  
Deng Xuguang<sup>2</sup> Zhang Baoshun<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Opto-Electronics Technology, College of Electric Information and Control Engineer,  
Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

<sup>2</sup>Key Laboratory of Nano Devices and Applications, Suzhou Institute of Nano-Technology and Nano-Bionics,  
Chinese Academy of Sciences, Suzhou, Jiangsu 215123, China

**Abstract** GaN:C films are grown on sapphire by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) with different carrier gas and different CCl<sub>4</sub> source flux. To get a high resistance (or semi-insulating) GaN, the electrical properties of GaN films influenced by CCl<sub>4</sub> flux and carrier gas are investigated. The results show that the CCl<sub>4</sub> flux and carrier gas influence the growth of high resistance GaN greatly. The sample A2 gets the highest sheet resistance (2.8×10<sup>7</sup> Ω/sq) with the CCl<sub>4</sub> flux of 0.016 μmol/min and N<sub>2</sub> used as the carrier gas. The atomic force microscope (AFM) test show that the samples have a flat surface morphology, the roughness is around 0.3 nm. Meanwhile, it also show that the doping C has little influence on the surface morphology. The low temperature photoluminescence (LTPL) test show that the yellow luminescence is related with edge dislocation.

**Key words** materials; c-doped; high resistance; semi-insulating; metal organic chemical vapor deposition; GaN films

**OCIS codes** 160.6000; 310.1860; 310.3840

## 1 引 言

GaN作为继Si、Ge和GaAs、InP之后的第三代半导体材料,具有禁带宽度大、抗辐照能力强、击穿场强高、电子饱和速度大等优点,在高温、高频和高功率电子器件以及高亮度发光二极管(LED)制备方面有着重要的应用<sup>[1-6]</sup>,并使得GaN材料的研究成为目前最热的研究之一。为使GaN基材料满足器件设计的要求,对GaN

收稿日期: 2014-11-17; 收到修改稿日期: 2014-12-16

基金项目: 国家自然科学基金(61204011,11204009,61107026)、国家自然科学基金重点基金(U103760)、北京市自然科学基金(4142005)

作者简介: 钟林健(1989—),男,硕士研究生,主要从事GaN材料的外延生长方面的研究。E-mail: ljzhong2013@sinano.ac.cn

导师简介: 邢艳辉(1974—),女,博士,副教授,主要从事氮化镓半导体材料的生长、测试分析及器件等方面的研究。

E-mail: xingyanhui@bjut.edu.cn(通信联系人)

的掺杂定性改造也就必不可少。目前对 GaN 的掺 C 主要有两个目的<sup>[7]</sup>:一方面,对 GaN 掺杂希望形成 p-GaN, p 型 GaN 掺杂的控制是器件研究发展面临的一个重要瓶颈;另一方面,希望 GaN 掺杂后形成半绝缘(或绝缘)的 GaN,这对于高频大功率的高迁移率晶体管(HEMT)是非常重要的<sup>[8]</sup>。p-GaN 薄膜的生长目前主要采用的是 Mg 掺杂,但掺 Mg 存在易被 H 钝化导致激活能较高的问题,Mg 的离化率很低,需要较高的掺杂浓度才能实现 p 型,还容易产生缺陷结构<sup>[9]</sup>。GaN 中 C 杂质为两性杂质,它具有的“自补偿作用”致 GaN 掺 C 形成 p-GaN 只取得了有限的成功<sup>[6]</sup>。本文主要对金属有机物化学气相沉积(MOCVD)掺 C 生长高阻 GaN 薄膜进行了研究。HEMT 器件常工作在高频大功率下,因此 GaN 基 HEMT 器件的缓冲层和衬底漏电对于 HEMT 的夹断特性和高频特性有严重的影响<sup>[10-11]</sup>。GaN 掺 Fe、Mg 是生长高阻 GaN 的主要手段,Fe、Mg 掺杂存在的问题就是它们具有“记忆效应”<sup>[12]</sup>。然而 C 并没有这样的问题,C 污染在 MOCVD 外延中是常见的,因而希望通过 C 掺杂实现 GaN 的高阻外延,可避免更多杂质进入 MOCVD 系统对外延造成影响。Seager 等<sup>[13-15]</sup>对 C 在 GaN 中的作用做了相关的研究,但是 GaN 掺 C 的机制尚不清楚,如何实现 GaN 掺 C 方面的研究报道也较少见。本文未对 GaN 掺 C 的机理进行深入的研究,主要研究了 C 流量对实现高阻 GaN 的影响,并通过 C 掺杂制备了高阻 GaN 薄膜。同时还研究了载气对 GaN 样品电学特性的影响及 C 掺杂对 GaN 薄膜表面形貌的影响。GaN 作为第三代半导体材料的代表在很多方面有着不可比拟的优势,因此研究 GaN 掺 C 对于提高 GaN 基器件的性能有着非常深远的意义,尤其是对 GaN 基 HEMT 器件的性能及其广泛应用有重要的影响。

## 2 实 验

所有样品均在美国 Veeco 公司的 D180 型 MOCVD 设备上生长。采用 C 面(001)蓝宝石衬底,以三甲基镓(TMGa)、四氯化碳(CCl<sub>4</sub>)、高纯氨气(NH<sub>3</sub>)分别作为 Ga 源、C 源和 N 源,高纯的 H<sub>2</sub>和 N<sub>2</sub>作载气。在高温下对衬底进行预处理后降温到 480 °C,然后高压下生长约 30 nm 厚的成核层,再升温到 1020 °C 生长约 200 nm 的缓冲层并进行掺 C,最后在低压下生长约 2.5 μm 的非故意掺杂 GaN 外延层。样品 A1、A2、A3、A4 均在这种条件下生长,所有样品的外延层的载气均为 H<sub>2</sub>。样品 A1、A2、A3 缓冲层载气为 N<sub>2</sub>,CCl<sub>4</sub> 流量分别为 0、0.016、0.079 μmol/min。样品 A4 缓冲层载气为 N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:1,CCl<sub>4</sub> 流量为 0.016 μmol/min。生长完后,在 NH<sub>3</sub>和 H<sub>2</sub>的氛围下对片子进行 3 min 的高温退火。

样品的电学性能在室温下通过范德堡法进行霍尔测试。对于高阻样品,使用传输线矩阵法确定方块电阻值,使用水银探针台对样品进行 C-V 测试计算体内的载流子浓度大小。样品的表面形貌则通过 Veeco Dimension 3100 原子力显微镜(AFM)测试得到。对 GaN 薄膜进行低温光荧光谱测试(LTPL)以观察材料光学特性,光源为 HeCd 激光器,波长为 325 nm。

## 3 实验结果与讨论

在室温(300 K)下对样品 A1、A2、A3、A4 进行了霍尔测试,测试结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出样品 A2 的方块电阻最大,说明样品 A2 的 CCl<sub>4</sub> 掺杂源流量为 0.016 μmol/min 是比较合适的,CCl<sub>4</sub> 源流量在 0.016 μmol/min 附近存在一个较好的外延高阻 GaN 薄膜的生长窗口。样品 A1、A2、A3 在掺杂源流量发生微量变化的情况下,样品的方块电阻发生了数量级的变化,这是由于 C 在其中的作用发生了变化。样品 A2 相对于未掺杂的样品 A1,方块电阻剧增原因是 C 在 GaN 中取代了 N 位充当了受主型杂质,因而达到了高阻状态,也是实验所希望的。样品 A2 和 A3 的 CCl<sub>4</sub> 流量从 0.016 μmol/min 变到 0.079 μmol/min 时方块电阻剧烈的下降,是由于 C 在 GaN 中是一种两性杂质,一部分 C 填补了 N 的位置形成深能级受主,同时随着 C 的掺杂,深能级趋向饱和,C 倾向于对 Ga 原子的取代形成浅施主能级,与深能级受主形成自补偿<sup>[6]</sup>。同时,GaN 外延过程中不可避免会有 O 等施主型杂质或施主型缺陷,这都是难以实现 GaN 的高阻(或半绝缘)的原因。

由图 1 可得,样品 A2、A4 的掺杂是一样的,但是样品 A4 采用了 N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:1 作为载气而未能实现高阻,方块电阻也低于未掺杂的样品 A1。样品 A2 相对于样品 A1 方块电阻剧增是由于进行了 C 掺杂,样品 A4 相对于样品 A2 方块电阻剧减是由于载气发生了变化,综合样品 A1、A2、A4 分析可推断载气对 C 杂质的并入有显著的影响。本组之前的研究表明用 N<sub>2</sub>作载气会在 GaN 中引入缺陷<sup>[17]</sup>,样品 A2 使用 N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:1 作载气在 GaN 中引入一定量的缺陷后,由于某些缺陷的存在使得 C 并入的可能性大大提高了,同时能吸收容纳 C 的数量自

然也就增多了,从而样品 A2 成功实现了高阻(或半绝缘)<sup>[18]</sup>。对于 LED 及激光二极管(LD)等发光器件来说材料的晶体质量直接影响器件的发光效率,然而对于 HEMT 器件来说追求的是高迁移率和高的二维电子气浓度。引入一定量的缺陷实现 GaN 高阻(或半绝缘)对于 HEMT 追求高的迁移率及二维电子气浓度影响很小,二维电子气主要受极化作用强弱的影响。

图 2 为样品的电子浓度变化图,样品 A1、A3、A4 电子浓度是在室温下进行霍尔测试直接测得,样品 A2 (由于高阻超出霍尔测试系统量程)是在室温下进行 C-V 测试后计算得到其浓度。从图 2 可以看出,样品 A1、A2、A3 电子浓度随着 C 掺杂浓度的增加先下降后上升,因而可以合理的推断出从 A1 到 A2 是由于 C 杂质在 GaN 中起到了受主的作用使电子浓度下降,从 A2 到 A3 随着掺杂源 CCl<sub>4</sub> 流量的进一步增大并进入到 GaN 薄膜中的 C 杂质中有部分起到施主作用,发生了 C 的“自补偿作用”使得电子浓度上升。对样品 A4 和样品 A1、A2、A3 对比进行定性的分析可以看出,载气的变化对电子的浓度有显著影响。从本组之前的实验可以看出,这是由于 N<sub>2</sub> 作载气引入缺陷<sup>[17]</sup>(主要是刃位错缺陷)导致的,在刃型位错处的原子共价键不饱和易于俘获电子成为受主中心<sup>[19]</sup>。同时带负电的受主中心还会对载流子具有散射作用导致载流子迁移率低,这也就是样品 A1 在非掺杂的情况下方块电阻较大的原因。

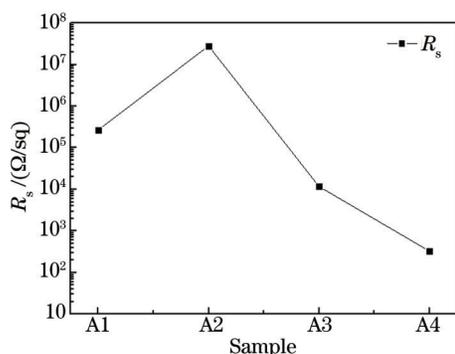


图 1 霍尔测试方块电阻随样品的变化  
Fig.1 Sheet resistance of the samples in the Hall test

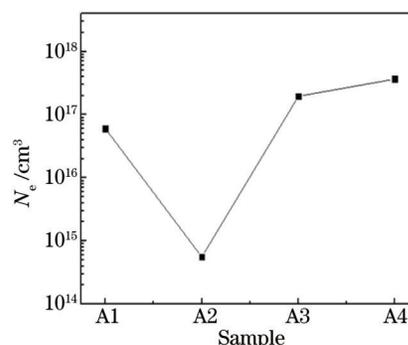


图 2 样品 A1、A2、A3、A4 的电子浓度变化曲线  
Fig.2 Electron concentration curve of the sample A1、A2、A3 and A4

图 3 为样品 A1、A2、A3、A4 的表面形貌图,样品的均方根粗糙度分别为 0.313、0.387、0.318、0.231 nm,样品的表面形貌均较好,起伏较小并能看到台阶流。AFM 测试结果表明,CCl<sub>4</sub> 在 0 ~ 0.079  $\mu\text{mol}/\text{min}$  的流量范围内,掺杂浓度的变化对样品的表面形貌无明显影响,C 掺杂虽然会引起晶格的畸变,但对于 GaN 薄膜的表面粗糙度影响较小,这对 GaN 基的 HEMT 器件是有利的,可以减弱界面粗糙度散射作用。同时,从图 3 还可以看出,样品 A4 表面近光滑,相对于其他样品的缺陷也更少,说明了通过变化载气引入了一定的缺陷,和前面的推断是吻合的,这也从侧面说明了载气对掺 C 制备高阻(或半绝缘)GaN 的影响。

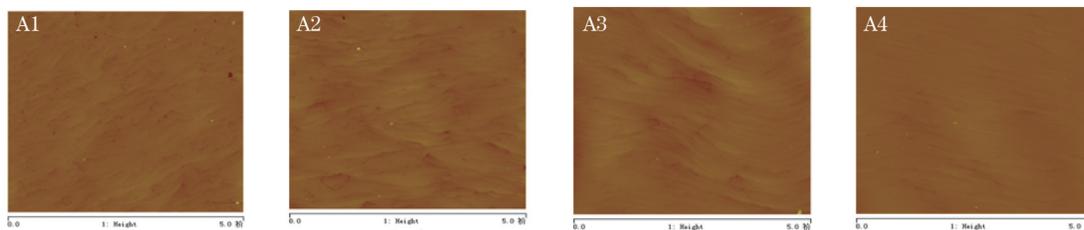


图 3 样品 A1、A2、A3 和 A4 的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of sample A1、A2、A3 and A4

图 4(a)为样品 A1、A2、A3 的 LTPL 测试光谱,测试范围为 340~680 nm,从中可以看出相对于带边峰来说黄光峰很微弱,几乎被湮没,侧面说明样品的质量较好。图 4(a)中插图为样品 A1、A2、A3 的 LTPL 测试光谱(为更明显的看到是否有黄光峰现象,测试时增加激光的积分时间,测试范围改为 380~680 nm),从中可以明显地看出在非故意掺 C 和掺 C 的 GaN 样品中均有黄光峰现象。目前认为黄光峰的来源主要有两种可能:1) 是材料中的浅施主贡献的,如 Si<sub>Ca</sub>、O<sub>N</sub> 和 C<sub>Ca</sub>;2) 是由于一些材料本身的一些

缺陷,如  $V_{Ga}$ , 或者是一些缺陷的结合造成的<sup>[20]</sup>。图 4(b)为样品 A1、A2、A3 的带边峰与黄光峰积分强度的比值,对蓝光峰强度归一化后可以看出随着掺杂源  $CCl_4$  流量的增加  $I_{BE}/I_{YL}$  比值上升。从图 4 可以看出 GaN 中的黄光峰现象与 C 污染无明显关系,样品 A1 的  $I_{BE}/I_{YL}$  值最小,可以推断黄光峰是由  $N_2$  在 GaN 中引入的刃型位错引起的。结合霍尔测试结果推断样品 A2 和 A3 的  $I_{BE}/I_{YL}$  值上升可能是由于掺杂后在禁带中引入了杂质能级,因而导致从导带底跃迁至刃型位错引入的受主能级(发射黄光峰能级)的有效电子数减少,所以  $I_{YL}/I_{BE}$  比值曲线呈下降趋势。

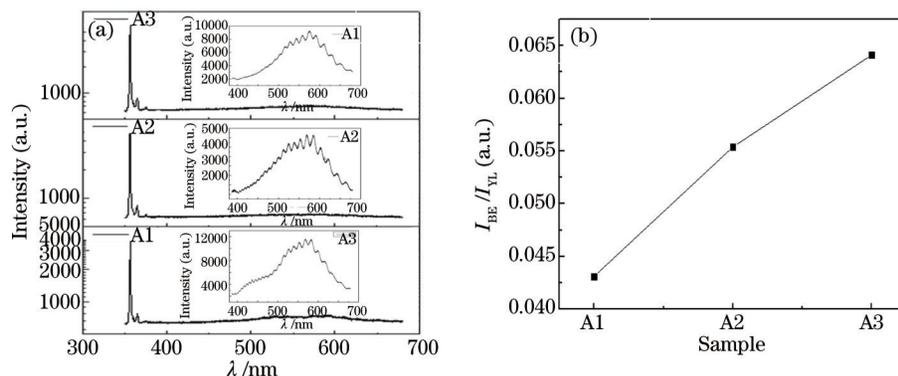


图 4 (a) 样品 A1、A2 和 A3 的低温 PL 测试图谱; (b) 不同  $CCl_4$  流量下的样品 A1、A2 和 A3 的蓝光峰与黄光峰积分强度比值曲线。(测试是利用 325 nm HeCd 激光器在 77 K 温度下进行的)

Fig.4 (a) LTPL spectra of sample A1、A2、and A3; (b)  $I_{BE}/I_{YL}$  curve of sample A1、A2、A3 with different  $CCl_4$  source flux. (The measurement is operated at 77 K with the 325 nm line of a HeCd laser)

## 4 结 论

实验利用 MOCVD 系统对掺 C 外延高阻 GaN 进行了研究,研究发现掺杂源( $CCl_4$ )流量的变化对实现 GaN 的高阻影响较大,这可能是由于 C 的“自补偿作用”引起的。通过对载气的研究发现,使用  $N_2$  作为载气有意的在缓冲层引入少量的缺陷对于 C 的并入有显著的效果。通过对  $CCl_4$  源流量变化的研究,实验中得到一个实现高阻较为合适的生长窗口,当  $CCl_4$  源流量为  $0.016 \mu\text{mol}/\text{min}$  时方块电阻达到了  $2.8 \times 10^7 \Omega/\text{sq}$ 。研究还发现  $CCl_4$  流量的大小对于 GaN 薄膜的表面形貌影响极小,这对需要高阻(或半绝缘)GaN 缓冲层的 HEMT 器件是很有利的,可以避免由于掺杂而增加界面粗糙度,导致二维电子气迁移率的退化。通过对样品进行 LTPL 测试发现,GaN 中的黄光峰现象与刃位错有紧密的关系,与 GaN 中的 C 杂质无明显关系,这还有待于研究者的进一步探索。C 元素作为 MOCVD 外延中的常见元素,实现 C 掺杂制备高阻的 GaN 不仅对 GaN 基 HEMT 器件有着重要的意义,同时对于维护 MOCVD 系统的洁净度也是有利的(在不引进新杂质元素的情况下实现 GaN 的高阻,使得进入 MOCVD 系统的元素种类减少),可使得外延之间的影响减小。

## 参 考 文 献

- 1 Chen Xiang, Xing Yanhui, Han Jun, *et al.*. Influence of AlN interfacial layer on electrical properties of AlGaIn/AlN/GaN HEMT materials grown by MOCVD[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(6): 0606005.  
陈 翔, 邢艳辉, 韩 军, 等. AlN 隔离层对 MOCVD 制备的 AlGaIn/AlN/GaN HEMT 材料电学性质的影响[J]. 中国激光, 2013, 40(6): 0606005.
- 2 Lian Ruikai, Li Lin, Fan Yaming, *et al.*. Effect of AlN buffer layer thickness and Al pre-treatment on properties of GaN/Si(111) epilayer[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(1): 0106001.  
廉瑞凯, 李 林, 范亚明, 等. 预辅 Al 及 AlN 缓冲层厚度对 GaN/Si(111) 材料特性的影响[J]. 中国激光, 2013, 40(1): 0106001.
- 3 Liu Junlin, Xiong Chuanbing, Cheng Haiying, *et al.*. Effect of AlN interlayer on growth of GaN films on silicon substrate[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(2): 0231003.  
刘军林, 熊传兵, 程海英, 等. AlN 插入层对硅衬底 GaN 薄膜生长的影响[J]. 光学学报, 2014, 34(2): 0231003.
- 4 Su Chen, Chen Guichu, Zheng Shuwen, *et al.*. Response characteristic of blue light-emitting diodes[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(6): 0623002.

- 苏 晨, 陈贵楚, 郑树文, 等. 蓝光发光二极管的响应特性[J]. 光学学报, 2013, 33(6): 0623002.
- 5 Wang C M, Wang X L, Hu G X, *et al.*. The effect of AlN growth time on the electrical properties of Al<sub>0.38</sub>Ga<sub>0.62</sub>N/AlN/GaN HEMT structures[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 289(2): 415-418.
- 6 Zhou S Z, Wang H Y, Lin Z T, *et al.*. Study of defects in LED epitaxial layers grown on the optimized hemispherical patterned sapphire substrates[J]. Jpn J Appl Phys, 2014, 53(2): 025503.
- 7 Wright A F. Substitutional and interstitial carbon in wurtzite GaN[J]. J Appl Phys, 2002, 92(5): 2575-2585.
- 8 Poblenz C, Waltereit P, Rajan S, *et al.*. Effect of carbon doping on buffer leakage in AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> high electron mobility transistors [J]. J Vac Sci Technol B, 2004, 22(3): 1071-1023.
- 9 Gogova D, Rudko G Y, Siche D, *et al.*. A new approach to grow C-doped GaN thick epitaxial layers[J]. Phys Status Solidi C, 2011, 8 (7-8): 2120-2122.
- 10 Haffouz S, Tang H, Bardwell J A, *et al.*. AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> field effect transistors with C-doped Ga<sub>N</sub> buffer layer as an electrical isolation template grown by molecular beam epitaxy[J]. Solid-State Electronics, 2005, 49(5): 802-807.
- 11 Webb J B, Tang H, Rolfe S, *et al.*. Semi-insulating C-doped Ga<sub>N</sub> and high-mobility AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructures grown by ammonia molecular beam epitaxy[J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(7): 953-955.
- 12 Wang Hao. Study on Ga<sub>N</sub>-Based HEMT Materials with High-Resistance Buffer Layer and High Mobility[D]. Xi'an: Xidian University, 2011. 40-43.  
王 昊. 高阻缓冲层与高迁移率 Ga<sub>N</sub> 基 HEMT 材料生长研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2011. 40-43.
- 13 Swager C H, Wright A F, Yu J, *et al.*. Role of carbon in GaN[J]. J Appl Phys, 2002, 92(11): 6553-6560.
- 14 Lyons J L, Janotti A, Walle C G V D. Carbon impurities and the yellow luminescence in GaN[J]. Appl Phys Lett, 2010, 97(15): 152108.
- 15 Zhang L M, Zhang X D, Liu Z M. A study of photoluminescence and micro-Raman scattering in C-implanted GaN[J]. Nuclear Techniques, 2010, 33(1): 15-19.
- 16 Ye Jiandong, Gu Shulin, Wang Lizong, *et al.*. Optical characteristics of C-doped GaN[J]. Journal of Semiconductors, 2002, 23(7): 717-721.  
叶建东, 顾书林, 王立宗, 等. 掺碳氮化镓的光学性质[J]. 半导体学报, 2002, 23(7): 717-721.
- 17 Deng Xuguang, Han Jun, Xing Yanhui, *et al.*. Growth of high resistive GaN by MOCVD[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2013, 34(3): 352-355.  
邓旭光, 韩 军, 邢艳辉, 等. 高阻 Ga<sub>N</sub> 的 MOCVD 外延生长[J]. 发光学报, 2013, 34(3): 352-355.
- 18 Huang Yu. The Investigation of the Effect of Growth Conditions on the Carbon, Hydrogen and Oxygen Impurities in the GaN Film Deposited on the Silicon Substrate[D]. Nanchang: Nanchang University, 2012. 33-37.  
黄 愉. 生长条件对硅衬底 Ga<sub>N</sub> 薄膜中 C、H、O 杂质浓度影响的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012. 33-37.
- 19 Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng. Semiconductor Physics[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2008. 115-116.  
刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学[M]. 北京: 电子工业出版社, 2008. 115-116.
- 20 K Kuriyama, Y Mizuki, H Sano, *et al.*. Nuclear reaction analysis of carbon-doped GaN: The interstitial carbon as an origin of yellow luminescence[J]. Solid State Commun, 2005, 135(1-2): 99-102.

栏目编辑: 张浩佳