

文章编号: 0253-2239(2002)02-0181-05

气流混合对生长 GaN:Si 膜性能影响的研究*

莫春兰 李 鹏 王 立 熊传兵 彭学新 辛 勇 姚冬敏 李述体 江风益

(南昌大学材料科学研究所,南昌 330047)

摘要: 用金属有机化学气相沉积技术在三种不同型号的反应管中生成了 GaN:Si 膜。通过对样品的光电及结晶性能的分析,研究了气流混合时间不同对 GaN:Si 膜性质的影响。结果表明:合理的 III、V 族气流混合对提高 GaN:Si 膜的光电及结晶性能很重要。III、V 族气流混合太早,气流混合时间长,GaN:Si 膜的黄带与带边发射强度之比比较大,X 射线双晶衍射半高宽较宽;III、V 族气流混合太晚,尽管可减少预反应,但气流混合不均匀,致使 GaN:Si 膜的发光性能及结晶性能变差。使用 III、V 族气流混合适中的反应管 B 生长,获得了光电及结晶性能良好的 GaN:Si 单晶膜。

关键词: GaN:Si;金属有机气相沉积技术;黄带

中图分类号:O484.4 文献标识码:A

1 引 言

宽带隙半导体材料 GaN 是制作短波长光电器件很有前景的材料。在很长一段时间内,由于缺乏晶格匹配的衬底材料,一直难于获得高质量的 GaN 外延膜,同时由于未故意掺杂的 GaN 背景载流子浓度高,获得 p 型 GaN 材料也成为一道难题。Yoshida 等^[1]首次在蓝宝石衬底上采用氮化铝 (AlN) 为缓冲层的生长技术生长 GaN,极大地改善了 GaN 外延膜的表面形貌。而 Akasaki 则用金属有机化学气相沉积法,先于低温下在蓝宝石上生长非晶氮化铝,待其温度升至生长温度时,氮化铝重新结晶并提供良好的成核点,因而大幅改善 GaN 膜的均匀性、结晶质量和光电性能,使未掺杂 GaN 膜的电子迁移率提高到 $350 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,背景载流子浓度为 $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ^[2]。而且他们采用氮化铝缓冲层技术首次制备出了 GaN p-n 结发光二极管^[3]。Nakamura 等^[4]首次用 GaN 缓冲层代替氮化铝缓冲层,进一步提高了 GaN 的质量,并制备出了商品化的 InGaN p-n 结发光二极管^[5]。

对于 InGaN p-n 异质结蓝色发光二极管,为获得高的发光效率,则需要具有较高载流子浓度的高品质 n 型 GaN,以有效地提供注入到发光层所需的电子浓度。n 型掺杂剂采用最多的是硅。有许多科

研工作者对 Si 掺杂的 n 型 GaN 膜性能研究作了大量工作。Nakamura 等^[6]以 SiH_4 为掺杂剂,获得了电子浓度控制在 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 结晶质量良好的 n 型 GaN 膜。

用金属有机化学气相沉积技术生长 GaN 膜,反应管的几何形状对 GaN 膜质量影响很大。一般的反应管总存在一定的预反应,预反应对生长 GaN 膜总是不利的。有许多科研工作者通过设计各种反应管来减小预反应。Nakamura 等^[7]用双气流金属有机化学气相沉积反应管来生长高质量的 GaN 薄膜,在这种反应管中用惰性气流作副气流改变反应气流与衬底接触的方向。Nishida 等^[8]设计了一种载气和反应气源从不同导管进入的金属有机化学气相沉积反应管,它利用处于上方的载气来抑制反应气源对流,以便在衬底上方形成层流模式。Yang 等^[9]通过改变反应管中衬底与其顶部的距离,研究其对 GaN 外延膜质量的影响,在距离为 10 mm 时,获得了满足器件质量要求的外延膜。

我们采用自行研制的三种不同类型的金属有机化学气相沉积反应管,通过改变反应管中的 III 族和 V 族气流汇合处离衬底的距离,研究了气流混合时间长短对 GaN:Si 膜生长的影响,以进一步优化生长 n 型 GaN 的生长技术。

2 实验方法

用自行研制的金属有机化学气相沉积系统生长 GaN:Si 膜。用(0001)晶向的蓝宝石作衬底。用三甲

* 国家 863 新材料领域(715-001-0012)及国家自然科学基金(69676019)江西省跨世纪人才基金资助课题。

收稿日期 2000-07-21;收到修改稿日期 2000-11-17

基镓 (TMGa) 和蓝氨 (B-NH₃) 分别作 Ga 源和 N 源, 以 SiH₄ 作为 n 型掺杂剂。生长前先在 1100 °C 高温处理衬底 10 min, 再降温至 520 °C, 生长厚度约为 15 nm 的 GaN 缓冲层, 随后升温到 1060 °C 恒温 6 min, 使缓冲层重新结晶, 之后在 1060 °C 生长厚度约为 1 μm 的掺硅 GaN 膜。本实验的样品分别在三种不同型号的反应管内生长, 反应管型号分别记为 A、B、C 型。图 1 是三种反应管的结构示意图。这三种反应管都是分气流反应管, III、V 族气源分别从不同的导管进入。三者的不同之处是各反应管中的 III 族和 V 族气流汇合处离衬底的距离不同, A、B、C 型反应管的汇合距离分别为 200 mm、30 mm、10 mm, 反应管内壁高 10 mm。用 He-Cd 激光器 325 nm 线作为激发源对样品进行光致发光光谱测量, He-Cd 激光器最大激发强度为 1.5 W/cm²。发射光由光栅单色仪分光, 经光电倍增管接收, 输入计算机处理。用范德堡霍尔技术测量样品的电学参数。用 X 射线双晶衍射仪测量外延膜的衍射峰半高宽。所有测试均在室温下完成。

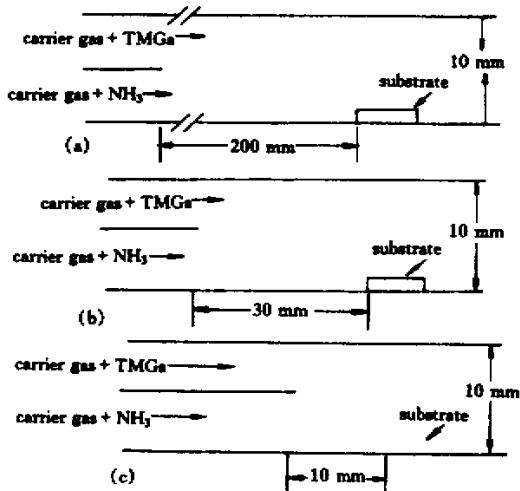


Fig. 1 Schematic drawing of three MOCVD reactors. (a) A-type reactor; (b) B-type reactor; (c) C-type reactor

3 实验结果与讨论

表 1 中列出了分别在 A、B、C 型反应管中生长的六个 GaN:Si 样品的生长及光电与结构参数。样品 A₁、A₂ 是用反应管 A, 在掺杂量 SiH₄/TMGa (SiH₄/TMGa 表示物质的量比) 分别为 1 × 10⁻⁴ 和 2 × 10⁻⁴ 时生长的 GaN:Si 单晶膜, 样品 B₁、B₂ 是用反应管 B, 在掺杂量 SiH₄/TMGa 分别为 1 × 10⁻⁴ 和

2 × 10⁻⁴ 时生长的 GaN:Si 单晶膜, 样品 C₁、C₂ 是用反应管 C, 在掺杂量 SiH₄/TMGa 分别为 1 × 10⁻⁴ 和 2 × 10⁻⁴ 时生长的 GaN:Si 单晶膜。从表 1 中可以看出, 随着 SiH₄/TMGa 比增大, GaN:Si 膜的载流子浓度增加, 载流子迁移率下降, X 射线双晶衍射峰的半高宽 (FWHM) 增大, 与有关文献报道结果一致^[6,10]。在 SiH₄/TMGa 比相同的条件下, 但随气流混合距离缩短, 三种反应管中生长的样品的迁移率有下降的趋势, 在 SiH₄/TMGa 比为 1 × 10⁻⁴ 时, 反应管 A、B、C 中生长的 GaN:Si 样品的载流子迁移率分别为 205 cm²/(V·s)、150 cm²/(V·s) 和 132 cm²/(V·s), 在 SiH₄/TMGa 比为 2 × 10⁻⁴ 时, 三种反应管中生长的 GaN:Si 样品的载流子迁移率分别为 128 cm²/(V·s)、120 cm²/(V·s) 和 97 cm²/(V·s)。从表 1 中还可以看出, 反应管 A、C 生长的 GaN:Si 膜的 X 射线双晶衍射峰的半高宽 (FWHM) 比反应管 B 中生长的样品宽, 表明反应管 B 生长的样品结晶性能比其它两种反应管生长的样品好。反应管 B 生长的样品在载流子浓度为 2.0 × 10¹⁹ cm⁻³ 时, 其迁移率为 120 cm²/(V·s), 其电学性能达到了文献报道的最好水平。Nakamura^[6] 获得的 GaN:Si 单晶膜的电子浓度在 2 × 10¹⁹ cm⁻³ 时, 其迁移率为 100 cm²/(V·s), 文献 11 获得的 GaN:Si 单晶膜的电子浓度在 2.0 × 10¹⁹ cm⁻³ 时, 其迁移率为 110 cm²/(V·s)。

图 2(a) 是 SiH₄/TMGa 比为 1 × 10⁻⁴ 时, 分别用三个反应管生长的 GaN:Si 样品室温光致发光光谱。图 2(b) 是 SiH₄/TMGa 比为 2 × 10⁻⁴ 时, 用此三种反应管生长的三个 GaN:Si 样品室温光致发光光谱。六个样品的测试条件一样, 因而发光强度可进行比较。六个样品的带边发射强度及黄带与带边发射强度之比 (I_{YL}/I_{BE}) 列于表 1 中。

从表 1 及图 2 中可看出随着 SiH₄/TMGa 比增大, GaN:Si 膜的带边发射强度增大, 黄带与带边发射强度之比减小。这说明随 GaN 膜中掺硅量增多, GaN:Si 膜带边发射增强、黄带受抑制。这与 Nakamura^[6]、Liu 等^[11] 所报道的结果基本一致。

从图 2 及表 1 中还可以看出, 用不同的反应管生长的样品, 其室温光致发光光谱中, 黄带强度与带边峰强度之比 (I_{YL}/I_{BE}) 相差很大, 在 SiH₄/TMGa 比为 1 × 10⁻⁴ 时, 用反应管 A、B、C 生长的三个 GaN:Si 样品的 I_{YL}/I_{BE} 分别为 5.56、0.03、0.12, 在 SiH₄/TMGa 比为 2 × 10⁻⁴ 时, 用此三种反应管生长

的样品的 I_{YL}/I_{BE} 分别为 0.86、0、0.06。反应管 A 中生长的样品的 I_{YL}/I_{BE} 最大,反应管 C 中的次之,而

反应管 B 中的最小,这说明气流混合对 GaN:Si 膜的发光性能影响很大。

Table 1. The growth parameter and optical, electrical, crystalline properties of GaN:Si single crystal films

sample No.	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂
reactor type	A	A	B	B	C	C
SiH ₄ /TMGa ratio	1×10^{-4}	2×10^{-4}	1×10^{-4}	2×10^{-4}	1×10^{-4}	2×10^{-4}
$I_{BE}/(a.u.)$	540	1250	1800	6400	1810	6750
I_{YL}/I_{BE}	5.56	0.86	0.03	0	0.12	0.06
carrier concentration /cm ⁻³	3.9×10^{18}	1.5×10^{19}	6.0×10^{18}	2.0×10^{19}	3.0×10^{18}	1.5×10^{19}
FWHM/min	16	23	10	14	26	27
mobility [cm ² /(V·s)]	205	128	150	120	132	97

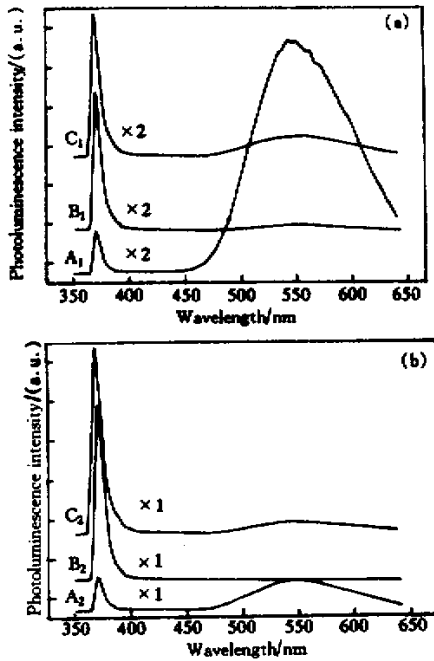


Fig. 2 Photoluminescence spectra of GaN:Si samples at room temperature. (a) SiH₄/TMGa ratio is 1×10^{-4} ; (b) SiH₄/TMGa ratio is 2×10^{-4}

未故意掺杂的 GaN 膜中通常都存在很强的黄带, Neugebauer^[12]认为黄带与 Ga 的空位数 V_{Ga} 有关。从我们的样品的室温光致发光光谱可以看出,随着 Si 的掺入量的增加, GaN 的带边发射增强,黄带削弱。文献 [10] 认为 Si 掺入 GaN 膜,它在 GaN 膜中占据 V_{Ga} 的位置,随着 Si 的掺入量的增加,镓空位 V_{Ga} 减少,黄带削弱。从本文的实验结果来看,黄带强度变化不仅与 Si 的掺入量有关,而且受气流混合影响很大。

金属有机化学气相沉积技术生长 III-V 族半导体时,其生长过程如下:

III 族源和 V 族源混合后,发生均质气相反应,生

成加合物。加合物生成后,可能产生两种反应。第一种是寄生性的消除反应,产生具有悬挂键的分子,这些分子在反应管壁上生成低蒸气压的聚合物;第二种是所希望的反应,即导致晶体生长的反应,就是加合物或 III 族源分子和 V 族源分子的分解。第二种反应发生在衬底上或衬底附近的热气层内^[13]。金属有机化学气相沉积法生长 GaN,同样会先生成 TMGa-NH₃ 加合物,再在衬底上方分解得到 GaN,部分 TMGa-NH₃ 加合物会生成低蒸气压的聚合物而使 TMGa-NH₃ 损失^[14]。

据此,我们对三种反应管所生长的样品的发光性能相差大的原因作如下解释:

在反应管 A、B 和 C 中通入一定 [V]/[III] 比 ([V]/[III] 为 V 族和 III 族气源物质的量比, [V]/[III] 比总是远大于 1 的) 的气源, TMGa 和 NH₃ 形成 TMGa-NH₃ 加合物,由于加合物 TMGa-NH₃ 部分在反应管壁上形成低蒸气压的聚合物,使气流中的 TMGa 与 NH₃ 以一定的比例减少,因而等气流到达衬底时 [V]/[III] 比就变大,这样将导致 III 族元素的空位生成,即 V_{Ga} 的量增多。因反应管 A 中 III 族源和 V 族源汇合处距衬底最远,为 200 mm,因而预反应最大,形成了更多低蒸气压的聚合物,它们淀积在反应管壁上,使衬底上方的 [V]/[III] 比比另两种反应管中的 [V]/[III] 比大。因此反应管 A 中生长的 GaN:Si 膜中的 V_{Ga} 就更多,导致反应管 A 中生长的掺硅样品黄带很强。而反应管 B 中 III 族源和 V 族源汇合处距衬底为 30 mm,预反应比反应管 A 中的小,所形成的低蒸气压聚合物少,管壁淀积的聚合物少,衬底上方的 [V]/[III] 比小于反应管 A 中的 [V]/[III] 比,使 V_{Ga} 的量减少,因而能有效减弱黄带。从表 1 可看出,在反应管 B 中生长的 GaN:Si 膜的黄带强度与带

边强度之比很小,样品 B₂ 的黄带完全受抑制。反应管 C 中 III 族源和 V 族源汇合处距衬底仅为 10 mm, 预反应最小,但其中生长的掺硅样品的室温光致发光光谱中存在一定的黄带,这可能是反应管 C 中 III 族源和 V 族源汇合处距衬底太近,气流混合时间太短,气流混合不够均匀,导致生长的 GaN:Si 膜质量变差。从样品的电学和结构性能分析也证实了这一点。反应管 C 中生长的 GaN:Si 膜的 X 射线双晶衍射峰的半高宽(FWHM)最大,迁移率最小。由此看来,设计反应管时,合理的 III、V 族气流混合对提高 GaN:Si 膜的光电及结晶性能很重要。气流混合太早,预反应大,GaN:Si 膜的黄带与带边强度之比很大,而且结晶性能不好;气流混合太晚,尽管可减少预反应,但气流混合不均匀,结晶性能变差,黄带也难以抑制。气流混合达到均匀和预反应减小总存在矛盾,因此要获得光电性能较好的 GaN:Si 膜,就需要合理设计反应管中 III 族源和 V 族源汇合处与衬底之间的距离。我们的反应管 B 获得了发光性能良好(带边发射很强,黄带完全受抑制),电学性能也较好(电子浓度为 $6.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时,迁移率为 $150 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 电子浓度为 $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时,迁移率为 $120 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的 GaN:Si 膜。

结论 研究了用金属有机化学相沉积技术在气流混合时间不同的反应管中生长的掺硅 GaN:Si 膜。结果表明:合理的 III、V 族气流混合对提高 GaN:Si 膜的光电及结晶性能很重要。III、V 族气流混合太早,气流混合时间长,GaN:Si 膜的黄带与带边发射强度之比较大,X 射线双晶衍射半高宽较宽;III、V 族气流混合太晚,尽管可减少预反应,但气流混合不均匀,致使 GaN:Si 膜的发光性能及结晶性能变差。本文使用反应管 B(III、V 族气流混合适中)生长,获得了光电及结晶性能良好的 GaN:Si 单晶膜。

参 考 文 献

[1] Yoshida S, Misawa S, Gonda S. Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated

- sapphire substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **42**(5): 427~429
- [2] Akasaki I, Amano H, Koide Y *et al.*. Effects of AlN buffer layer on crystallographic structure and on electrical and optical properties of GaN and Ga_{1-x}Al_xN(0 < x < 0.4) films grown on sapphire substrate by MOVPE. *J. Cryst. Growth*, 1989, **98**(1/2) 209~219
- [3] Amano H, Kito M, Hiramatsu K *et al.*. p-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, **28**(12): L2112~L2114
- [4] Nakamura S. GaN Growth using GaN Buffer Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(10A): L1705~L1707
- [5] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. High-power GaN P-N junction blue-light-emitting diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(12A): L1998~L2001
- [6] Nakamura S, Fasol G. The Blue Laser Diode — GaN Based Light Emitters and Lasers. Berlin: Springer-Verlag, 1997. chapter 6
- [7] Nakamura S, Harada Y, Senoh Y. Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN Growth. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(18) 2021~2023
- [8] Nishida K, Haneda S, Hara K *et al.*. MOVPE of GaN using a specially designed two-flow horizontal reactor. *J. Crystal Growth*, 1997, **170**(1~4) 312~315
- [9] Yang Chiencheng, Chi Gouchung, Huang Chungkuei *et al.*. The improvement of GaN epitaxial layer quality by the design of reactor chamber spacing. *J. Crystal Growth*, 1999, **200**(1/2) 32~38
- [10] Jiang Fengyi, Li Shutu, Wang Li *et al.*. GaN:Si single crystal films grown on sapphire substrates by MOCVD. *Chinese J. Luminescence*(发光学报), 2000, **21**(2): 120~124(in Chinese)
- [11] Liu Xianglin, Wang Lianshan, Lu Dacheng *et al.*. The influence of thickness on properties of GaN buffer layer and heavily Si-doped GaN grown by metalorganic vapor-phase epitaxy. *J. Crystal Growth*, 1998, **189/190**: 287~290
- [12] Neugebauer J, van de Walle C G. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(14) 503~505
- [13] Tsang W T. *The Growth Technology for Semiconductor*(半导体生长技术). Translated by Jiang Jianping, Guangdong: Guangdong Science and Technology Press, 1993(in Chinese)
- [14] Safvi S A, Redwing J M, Tischler M A *et al.*. A comparison of modeling and experimental measurements. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(5): 1789~1796

Properties Dependence of GaN:Si Films on Gas Flow Mixture

Mo Chunlan Li Peng Wang Li Xiong Chuanbing Peng Xuexin Xin Yong
Yao Dongmin Li Shutu Jiang Fengyi

(*Institute of Materials Science , Nanchang University , Nanchang 330047*)

(Received 21 July 2000 ; revised 17 November 2000)

Abstract : The GaN:Si films were grown by MOCVD methods on(0001)sapphire substrates by using three different reactors. The opto-electrical and crystalline characterization of GaN:Si films were measured by photoluminescence (PL) , Van der Pauw Hall method and X-ray double crystal diffraction technique at room temperature , respectively. The results indicate that reasonable mixture time of group III and group V gas flows is important to improve the quality of GaN:Si films. When group III precursor mixes too early with group V ammonia , in other word , the time of the mixture is too long , the ratio of yellow luminescence intensity to band emission intensity is large , and the FWHM of X-ray double crystal diffraction is broad. When group III precursor mixes too late with group V ammonia , it will cause the opto-electrical and crystalline properties of GaN:Si films poor due to inhomogeneous mixture even though the parasitic reaction became weak. GaN:Si films with good opto-electrical and crystalline properties are obtained in B-type reactor.

Key words : GaN:Si ; metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) ; yellow luminescence

勘 误

本刊 2001 年第 10 期第 1234 页中文题目有误 ,更正为《用时域有限差分法研究光纤微探针场分布特性》