

# GaN 的补偿度与离子束沟道最小产额比的关系的研究

姚冬敏, 王立, 熊传兵, 彭学新, 江风益

(南昌大学材料科学研究所, 江西南昌 330047)

**摘要:** 用 RBS/沟道技术对 MOCVD 生长的未故意掺杂的 GaN 的结构性能进行了测试, 同时用霍耳方法测试了样品的电学性能。结果表明: GaN 薄膜的背散射沟道谱与随机谱之比  $\chi_{\min}$  和其补偿度存在一定的依赖关系。补偿度小的样品, 其  $\chi_{\min}$  小; 随着样品补偿度的增大,  $\chi_{\min}$  也逐渐增大; 但它们之间的关系变化是非线性的。对这些结果给予了一定的解释。

**关键词:** GaN; 离子束沟道; 补偿度

中图分类号: O473

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)02-0109-06

## 1 引 言

近几年来, 宽禁带 III 族氮化物和它们的合金得到了广大科研工作者的关注, 这主要是由于它们能用于制造蓝-绿光发光二极管(LED)、蓝紫激光器、紫外探测器、耐高温、高频、高功率短波长光电子器件<sup>[1~3]</sup>。在 GaN 的研究过程中, 结构性能和电学性能始终是两个重要的方面。对于 GaN 的结构研究, 已有许多种测试方法, 其中卢瑟福背散射 (Rutherford Backscattering Spectrometry-RBS)/沟道(Channeling)分析技术是一种行之有效的办法。利用它来分析 GaN 的结构可以获得薄膜合金层和过渡层的组分、厚度、杂质分布、结晶品质、应变及晶轴相对取向等重要信息, 特别适合分析厚度为几个 nm~1 $\mu$ m 的薄膜样品, 对轻基体上的重元素的分析尤为灵敏<sup>[4]</sup>。但迄今为止, 只有少量的文献提到使用这一手段来分析 GaN 的结构特性<sup>[5~9]</sup>。尽管研究 GaN 的电子学性能的文章很多, 但研究 GaN 的补偿度的文章并不多。Chin 等人<sup>[10]</sup>在研究 GaN、InN、AlN 的电子迁移率的过程中发现, 重补偿是影响 GaN 迁移率的一个重要因素。在相同的电子浓度下, 高补偿的样品迁移率低, 低补偿的样品迁移率高。在我们的前期工作中, 我们研究了 GaN 的发光性能<sup>[11]</sup>, 发现补偿度对蓝带发光有很强的影响: 高补偿的样品蓝带发光强, 低补偿的样品蓝带发光

弱。但有关补偿度对 GaN 的结构性能的影响, 目前还未见报道。本文用 RBS/沟道技术测试了 MOCVD 生长的 GaN 单晶薄膜的结构特性, 用范德堡霍耳系数测量法测试了样品的电学性能, 发现补偿度对卢瑟福背散射沟道谱与随机谱在近表面区域的高度比  $\chi_{\min}$ <sup>[8]</sup> 的影响较大; 高补偿 GaN 的  $\chi_{\min}$  大, 低补偿 GaN 的  $\chi_{\min}$  小。

## 2 实 验

采用的未故意掺杂的 GaN 样品是用自行研制的立式 MOCVD 系统生长的。衬底是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)面, 以纯度达 6N 的三甲基镓(TMg)和蓝氨(B-NH<sub>3</sub>)分别为 Ga 源和 N 源, 以高纯(6N 以上)的 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 混合气作为载气。生长具体过程如下: 生长前先在 1 100℃ 下高温处理衬底 10 分钟, 再降至 520℃ 生长厚度约 15nm 的 GaN 缓冲层, 随后升温到 1 060℃ 恒温 6 分钟, 使缓冲层重新结晶, 之后在 1 060℃ 生长 GaN 单晶膜。样品的 RBS/沟道谱是在上海冶金研究所测试的。图 1 是样品背散射过程示意图。在我们实验中, 入射粒子为 He<sup>+</sup> 离子, 能量为 2meV, 入射角为 165°。

图 1 中  $E_0$  为入射粒子 He<sup>+</sup> 的能量;  $\theta$  为入射粒子被靶原子(即样品中所含元素原子)散射后的背散射角;  $K$  为动力学反冲因子, 它取决于样品中元素原子的质量、入射粒子的质量和背散射角,

收稿日期: 1999-07-20; 修订日期: 2000-03-05

基金项目: 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等资助

作者简介: 姚冬敏(1972-), 女, 江西新余人, 研究生, 当前从事 GaN 发光物理工作。

后两者在一定实验条件下为已知量。 $KE_0$  为入射粒子被基体表面原子散射的能量,  $KE_0 - \Delta E$  为入射粒子经一定深度后被散射的能量, 这两者都可以从背散射随机谱中得到(在实验中每一道数所对应的能量为 3.754keV)。从而可确定样品中元素的质量和元素的种类以及样品的厚度<sup>[4]</sup>。随机谱是在入射离子束不平行于任一低指数晶向的晶轴或晶面时测得的背散射谱(如图 2 所示); 沟道谱(也称定向谱)则是离子束沿某一晶轴或晶面入射, 且入射束与晶轴或晶面的夹角为 0 时所测得的背散射谱, 此时出射粒子产额减少到最小值。晶体结构越完整, 入射离子在沟道中被散射机会越少, 背散射粒子的产额也就越小。通常把沟道谱与随机谱在近表面区域的高度比  $H_A/H$  定义为最低产额比  $\chi_{min}$ <sup>[8]</sup>。 $\chi_{min}$  是衡量晶格完美程度的一个重要参数。完美晶体近表面区域低指数晶轴方向的最低产额比一般在 1~3% 范围内<sup>[4]</sup>。在我们的实验中,  $H_A$  取沟道谱表面峰之后的最低产额; 由于探测器有一定的分辨率, 测出的随机谱不可能是一个矩形谱, 它在最高能边缘呈现一定曲率的弧形, 所以  $H$  是从近表面区的产

额外推出来(如图 3 中虚线所示), 推到沟道谱最低产额处的道数所对应的高度即为  $H$  的值, 由此算出  $\chi_{min}$  的值。

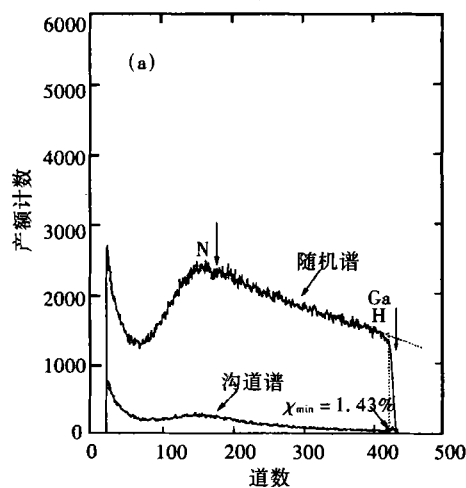


图 3 MOCVD 生长的 GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-样品 a 的背散射随机谱和沟道谱

Fig. 3 Rutherford Backscattering/Channeling spectra of GaN single crystal films—sample (a) grown by MOCVD on sapphire(0001).

在常温下用范德堡霍耳测量技术测得样品的迁移率和载流子浓度。根据文献[10]关于载流子浓度和迁移率及补偿度的关系曲线(计算结果), 再结合我们测量的载流子浓度和迁移率, 可以估算出样品的补偿度<sup>[12]</sup>。

### 3 实验结果与分析

图 3、4、5、6 给出了四个样品的随机谱和沟道谱。横坐标表示道数(对应于背散射粒子的能量), 纵坐标表示背散射粒子的产额(即计数)。四个样品中前三个样品的结晶品质较好, 它们的  $\chi_{min}$  分别为 1.43%、2.13%、2.22%, d 样品的结晶品质很差, 其  $\chi_{min}$  为 29.8%。目前, 国际上得到的 GaN 的最低  $\chi_{min}$  为 1.2%<sup>[7]</sup>。这种高质量的 GaN 是用气态源分子束外延法(GSMBE)生长得到的。文献[6]中同时报道的用 MOVPE 法生长的 GaN 的  $\chi_{min}$  为 3%。Vispute 等人<sup>[7]</sup>用 MOVPE 法生长的 GaN 的最好的  $\chi_{min}$  为 2~3%; 文献[8]报道的 GaN 的  $\chi_{min}$  为 2.7%。在我们的前期工作中, 我们报道了 MOCVD 生长的 GaN 的  $\chi_{min}$  最低为 1.5%<sup>[5]</sup>, 而本文 a 样品的  $\chi_{min}$  更小, 为 1.43%, 可见样品 a 的结晶品质相当好。Ga 的

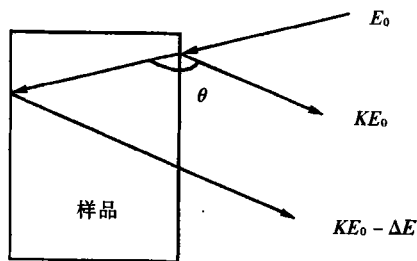


图 1 样品背散射过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Rutherford Backscattering.

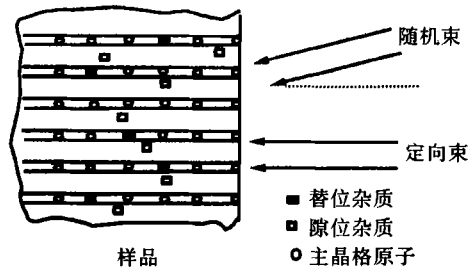


图 2 随机与定向入射的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of random incidence and aligned incidence.

动力学反冲因子  $K_{Ga}$  比 N 的  $K_N$  大, 所以 Ga 谱在高能区, N 谱在低能区。箭头 Ga 及箭头 N 所对应的道数分别表示 GaN 薄膜表面的 Ga 原子及 N 原子所散射的粒子的能量  $K_{Ga}E_0$  及  $K_N E_0$ 。在我们实验中, 它们的值分别为 1.596meV(对应

的道数为 424.8) 和 629.5keV(对应的道数为 167.7)。所以在 167.7 道和 424.8 道之间的背散射随机谱为 GaN 薄膜中 Ga 贡献的能谱, 小于 167.7 道的区域则为 GaN 薄膜中 Ga 和 N 贡献的能谱的叠加。

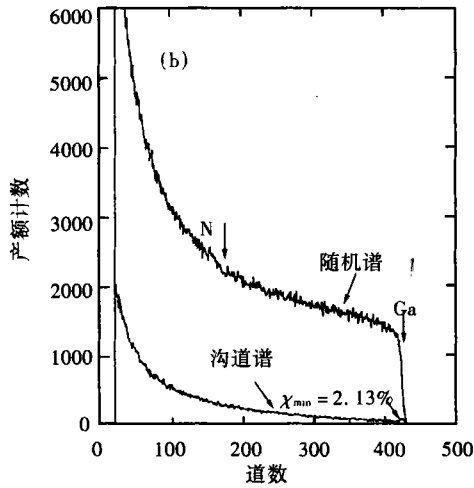


图 4 MOCVD 生长的 GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-样品 b 的背散射随机谱和沟道谱

Fig. 4 Rutherford Backscattering/Channeling spectra of GaN single crystal films—sample (b) grown by MOCVD on sapphire(0001).

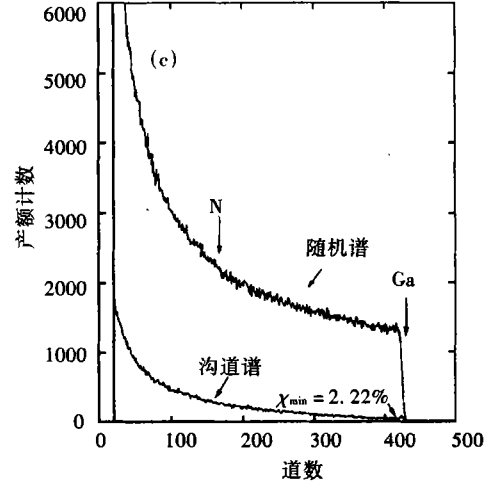


图 5 MOCVD 生长的 GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-样品 c 的背散射随机谱和沟道谱

Fig. 5 Rutherford Backscattering/Channeling spectra of GaN single crystal films—sample (c) grown by MOCVD on sapphire(0 001).

我们用金相显微镜得到了四个样品外延膜厚度  $d_1$ (见表 1)。从表中可以看到, 样品 a、d 的外延膜比较薄, 而样品 b、c 的则相对比较厚。在 RBS 实验中, 对于外延膜比较薄的样品, 入射粒子的能量足够穿透整个外延膜。这时, 在 RBS 谱中高能区会出现一个明显的谱带, 即随着能量的降低, 背散射产额会急剧下降(出现一个低谷), 如图 3.6 所示。低谷处即为衬底和外延膜的界面处。由整个 Ga 谱峰的宽度可以计算出 GaN 外延膜的厚度  $d_2$ , 其值列于表 1 中。由于这两种计算样品厚度的方法都存在一定的误差, 所以计算出来的值也有一定的差异。对于外延膜较厚的样品, 入射粒子能量不足于穿透整个外延膜, RBS 谱中不会出现明显的谱带(如图 4.5 所示), 因而无法从 RBS 谱中计算外延膜厚度。图 4.5 中, 在出现 N 的产额量(第 167.6 道)之后, 背散射产额剧增, 这是因为样品 GaN 薄膜太厚, 入射粒子能量损失很大, 粒子能量降低, 背散射截面增大, 导致产额剧增。

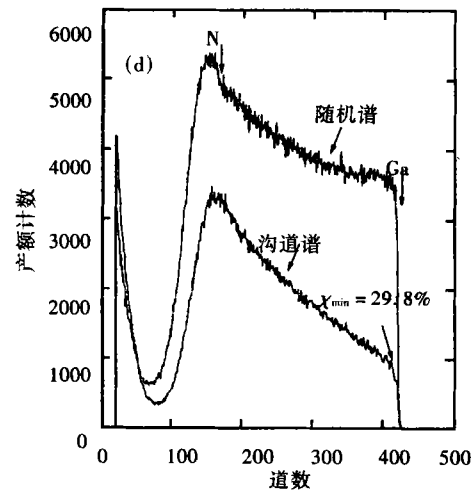


图 6 MOCVD 生长的 GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-样品 d 的背散射随机谱和沟道谱

Fig. 6 Rutherford Backscattering/Channeling spectra of GaN single crystal films—sample (d) grown by MOCVD on sapphire(0001).

表 1 4 个样品的  $\chi_{\min}$ , 电学性能与补偿度Table 1 The  $\chi_{\min}$ , electric parameters, compensation and thickness of GaN single crystal films grown by MOVPE on sapphire(0001).

样 品	载流子浓度 $n/\text{cm}^{-3}$	迁移率 $\mu/\text{cm}^2\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	补偿度	$\chi_{\min}$	$d_1/\mu\text{m}$	$d_2/\mu\text{m}$
a	$7.9 \times 10^{17}$	320	0.45	1.43 %	1.2	1.37
b	$4.7 \times 10^{18}$	123	0.65	2.13 %	2	—
c	$2.3 \times 10^{17}$	210	0.83	2.22 %	2.4	—
d	$1.9 \times 10^{18}$	58	0.9	29.8 %	1	1.32

4 个样品的沟道谱也有比较大的区别。样品 a 的沟道谱随着入射粒子深度的增加轻微地上升,这是晶格完美的典型特征<sup>[4]</sup>,样品 b、c 的沟道谱随入射粒子深度的增加,在距表面相当厚的区域内,只是轻微的上升,这表明在这段区域内,样品的结晶性能相当好。但在接近 GaN 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的界面的区域内,沟道产额则显著上升,说明此界面附近存在大量的晶格缺陷。样品 d 的沟道产额从表面开始就显著上升,说明非沟道粒子或晶格缺陷很多,此样品无论是表面附近还是衬底与外延膜界面附近结晶性能均很差。

为寻找影响样品结晶性能的因素,我们用范德堡霍耳测量技术对样品的电学性能进行了测试。表 1 给出了 4 个样品的电学性能参数。可以看出 4 个样品的载流子浓度与迁移率并不存在很明显的规律。样品 c 的载流子浓度比样品 a 的要小,但迁移率却比 a 小;样品 b、d 之间也存在这样一种关系。这与普通半导体的载流子浓度和迁移率的关系不同。对于 GaN 电学性能参数之间的这种反常行为,已有一些文献报道了<sup>[10,13]</sup>。文献<sup>[10]</sup>以载流子浓度、补偿度为参数对 GaN 的迁移率进行研究时指出,补偿度是影响 GaN 迁移率的一个重要因素,若不考虑补偿度,迁移率与载流子浓度之间并不存在明显规律,但在相同的补偿度的条件下,迁移率随载流子浓度增大而减小。最后他们还得到了迁移率、载流子浓度与补偿度的一个关系曲线图。我们根据表 1 的测试结果,再结合文献<sup>[10]</sup>给出的  $\mu$ 、 $n$  和补偿度之间的关系曲线图,得到了本实验用的 4 个样品的补偿度,列于表 1。

从表 1 可以看出,样品的  $\chi_{\min}$  与  $n$  和  $\mu$  之间不存在明显的关系,但与样品的补偿度却存在一定的关系,即  $\chi_{\min}$  随补偿度的增大而增大,且这种

关系并非线性。对两个薄样品 a、d,  $\chi_{\min}$  与补偿度的这种关系更为强烈。对此我们作出如下解释:

未故意掺杂的 GaN 一般都呈 n 型, Nakamura 生长的载流子浓度为  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  的最好样品也是 n 型半导体<sup>[14]</sup>。目前对未故意掺杂 GaN 呈现 n 型的原因还没有定论,比较认同的观点认为是由 N 空位所引起<sup>[15,16]</sup>,但也有观点认为是残余杂质 O 和 Si<sup>[17,18]</sup> 所引起。当 GaN 中同时存在受主时,施主上的电子将首先填充受主能级,从而出现补偿现象。在 n 型半导体中,受主与施主的浓度之比定义为补偿度。在未故意掺杂的 GaN 中,起补偿作用的受主可能是一些残余的杂质,也可能是一些结构缺陷。杂质和结构缺陷越多,补偿度也就可能越大。若杂质和结构缺陷是处在晶格位置,也即是替位式时,  $\text{He}^+$  入射到 GaN 薄膜中,沟道产额也不会受到很大的影响。我们认为 a、b、c 三个样品属于这种情况。样品 a 的补偿度比较小,只有 0.45,这表明薄膜中只有相对少量的受主杂质或缺陷,而且它们大部分处于晶格位置,所以沟道产额随入射粒子深度的增加只是轻微地增加。样品 b 和 c 的补偿度分别为 0.6、0.83,比样品 a 的要大,其薄膜中存在的杂质和缺陷也更多,但大部分也处于晶格位置,所以它的  $\chi_{\min}$  虽然比样品 a 的要大,却不至于很高。若杂质和结构缺陷是处在非晶格位置,也即间隙式时(如图 2 中“□”所示),则入射到薄膜中的  $\text{He}^+$  将受到很大散射,从而使沟道产额显著增加。我们认为样品 d 属于这种情形。样品 d 的补偿度很大,薄膜中含有的杂质和缺陷很多,因而很可能有相当一部分处于非晶格位置。这些处于非晶格位置的杂质和缺陷严重散射入射粒子从而使得沟道产额大大增加。本文 4 个 GaN 样品的补偿度与最小沟道产额比的这种非线性关系,尤其是 d 样品的  $\chi_{\min}$

高达 29.8%,其原因目前还不清楚。

对于外延层很厚的样品,补偿度大,起补偿作用的受主型杂质或缺陷有可能大部分分布在衬底与外延层交界面附近的区域内。随着外延层厚的增大,这些杂质或缺陷会逐渐减小,外延层的结晶性能也可能逐渐变好,从而导致补偿度大的样品,其  $\chi_{\min}$  也可能较小。而对于外延层很薄的样品,补偿度大,起补偿作用的受主型杂质或缺陷尽管也有可能大部分分布在衬底与外延层交界面附近的区域内,但由于外延层太薄,外延层表面区域也将含有大量的杂质和缺陷,从而严重影响外延薄膜的结晶性能,使得  $\chi_{\min}$  剧增。所以对于外延薄膜厚的样品,  $\chi_{\min}$  与补偿度之间的依赖关系并不

很强烈,但对于外延层很薄的样品,  $\chi_{\min}$  与补偿度之间的依赖关系则很强烈。

## 4 结 论

本文用 RBS/沟道技术对 MOCVD 生长的未故意掺杂的 GaN 的结构性能进行了测试,同时用霍耳方法测试了样品的电学性能。结果表明: GaN 薄膜的背散射沟道谱与随机谱之比  $\chi_{\min}$  和薄膜的补偿度存在一定依赖关系。补偿度小的样品,其  $\chi_{\min}$  小,随着样品补偿度的增大,  $\chi_{\min}$  也逐渐增大,而且这种依赖关系在外延层较薄的样品中反映更为强烈。

## 参 考 文 献

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**:1687 - 1689.
- [2] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, *et al.* InGaIn multi-quantum-well-structure laser diodes with cleaved mirror cavity facets [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**: L217 - 220.
- [3] Khan M A, Bhattarai A, Kuznia J N, Olson D T. High electron mobility transistor based on a GaN-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N heterojunction [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**:1214 - 1215.
- [4] Chu Wev-Kan (Translated in Chinese by Zhou Shichang and Lin Chenlu) *Backscattering Spectrometry* [M]. 1986 (in Chinese).
- [5] Yao Dongmin, Xin Yong, Wang Li, *et al.* Study on RBS/channeling, DXRD and PL spectra of GaN [J] (accepted by *Chin. J. Semicond.* 2000) (in Chinese).
- [6] Holländer B, Mantl S, Mayer M, Kirchner, *et al.* Ion channeling studies of GaN layers on c-oriented sapphire [J]. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 1998, **136**~**138**:1248~1252.
- [7] Vispute R D, Talyansky V, Sharma R P, *et al.* Growth of epitaxial GaN films by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(1):102.
- [8] Yao Shude, Wu Mingfang, Chen Shouyuan, *et al.* Rutherford backscattering and channeling study of heteroepitaxial GaN and its ternary alloy [J]. *Chin. J. Semiconductor*, 1999, **20**:25 (in Chinese).
- [9] Lindén M, Ejder E, Hellborg R. Channeling studies of As-Grown GaN [J]. *Phys. Stat. Sol.*, 1978, (a)**45**:k167 - 170.
- [10] Chin V W L, Tansley T L, Osotchan T. Electron mobilities in gallium, indium, and aluminum nitrides [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(1):7365 - 7372.
- [11] Li Shutu, Wang Li, Xin Yong, *et al.* Blue Luminescence in unintentionally doped GaN grown by MOCVD [J]. *Chin. J. Luminescence*. 2000, **21**(1):29 - 32(in Chinese).
- [12] Xin Yong, Xiong Chuanbing, Peng Xuexin, *et al.* Relationship between structural characteristics and compensation ratio in unintentionally doped GaN grown by MOCVD [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2000, **21**(1):33 - 37(in Chinese).
- [13] Hwang C-Y, Schurman M J, Mayo W E, Lu Y-C, *et al.* Effect of structural defects and chemical impurities on Hall mobilities in low pressure MOCVD grown GaN [J]. *J. Electron. Mater.*, 1997, **26**:243 - 251.
- [14] Nakamura S. GaN growth using GaN buffer layer [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991, **30**:L1705 - 1707.
- [15] Perlin P, Suski T, Teisseyre H, *et al.* Towards the identification of the dominant donor in GaN [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**:296 - 299.
- [16] Yang Z, Li L K, Alperin J, Nitrogen vacancy as the donor: experimental evidence in the ammonia-assisted molecular epitaxy of GaN [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(10):3474 - 3476.
- [17] Chung B-C, Gershenson M. The influence of oxygen on the electrical and optical properties of GaN crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**:651 - 659.
- [18] Glaser E R, Kennedy T A, Doverspike K, *et al.* Optically detected magnetic resonance of GaN films grown by organometallic chemical-vapor deposition [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **51**:13326 - 13336.

## Relationship between Compensation and Ion Channeling Minimum Yield in GaN

YAO Dong-min, WANG Li, XIONG Chuan-bing, PENG Xue-xin, JIANG Feng-yi

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

### Abstract

The structure of unintentionally doped GaN grown by organometallic vapor phase epitaxy on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates was investigated using Rutherford Backscattering and Ion Channeling measurements. The growth of unintentionally doped GaN films was performed by MOCVD method using a home-made vertical reactor operating at atmospheric pressure. The growth was carried out on (0001) oriented sapphire substrates using Trimethylgallium (TMGa) and blue-ammonia ( $\text{NH}_3$ ) as Ga and N sources, respectively. The mixed gases of hydrogen and nitrogen were used as the carrier gases. A thin buffer layer with thickness of about 15nm was grown at 520°C and recrystallized at 1060°C for 6 minutes. The GaN films were grown at 1060°C. Rutherford Backscattering and Channeling spectra were measured with 2.0meV  $\text{He}^+$  ions at a scattering angle of 165°. The ion channeling minimum yields in the near-surface region (the ratio of the backscattered yield along the random direction to that of the aligned,  $\chi_{\min}$ ) for four samples were 1.43%, 2.13%, 2.22% and 29.8%, respectively. The electrical properties of those films were measured by Van der Pauw Hall method, and their compensation ratio were 0.45, 0.6, 0.83 and 0.9, respectively. The results indicate that there existed some relationship between  $\chi_{\min}$  and the compensation ratio, and the relation was unambiguous for thin films. The value of  $\chi_{\min}$  was small in GaN with light compensation ratio, while it was large in GaN with heavy compensation ratio, but the growth in value of  $\chi_{\min}$  with increasing of compensation ratios was seen to be nonlinear. The experimental results were analyzed as following: high compensation suggested that there were many acceptor impurities or defects in epitaxial films of GaN. When those acceptor impurities or defects were interstitial, the incident  $\text{He}^+$  ions would endure great scattering so that the channeled yields would increase remarkably. But as for thick epitaxial film, most part of defects were located near the interface between film and substrate, so it was possible that the crystalline quality near the film surface would be improved. In this case, the growth of compensation didn't result in a large increment of  $\chi_{\min}$ . However, in the thin films with heavy compensation, some cases were different. The acceptor impurities or defects were to be distributed over the whole epitaxial film, and near surface there still existed many impurities or defects, therefore, the value of  $\chi_{\min}$  would increase greatly.

**Key words:** GaN; ion channeling; compensation