

# MOCVD 生长的未掺杂 GaN 的结晶特性与 补偿度关系的研究

辛 勇, 熊传兵, 彭学新, 王 立, 姚冬敏, 李述体, 江风益

(南昌大学 材料科学研究所, 江西 南昌 330047)

**摘要:** 对本实验室用 MOCVD 方法生长的未故意掺杂的 GaN 单晶膜进行了结晶性能、电学性能研究。结果表明, 室温时 GaN 的 X 射线双晶衍射半高宽与其补偿度有较强的依赖关系。高补偿的 GaN 的 X 射线双晶衍射半高宽较宽, 低补偿的 GaN 的 X 射线双晶衍射半高宽较窄。

**关键词:** GaN; 补偿度; X 射线双晶衍射; MOCVD

中图分类号: O472. 3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)01-0033-05

## 1 引 言

第三代半导体材料 GaN 由于具有宽的直接带隙、强化学键、耐高温、抗腐蚀等优良的性能, 使之成为制造短波长高亮度发光器件、高温大功率晶体管以及紫外光探测器和耐腐蚀器件等的理想材料。近几年, GaN 基器件的进展十分迅速。1994 年, Nichia 公司实现了高亮度 GaN 蓝色发光二极管(LED)的商品化<sup>[1]</sup>。最近, Nichia 公司研制成功连续工作寿命超过 10,000 小时的蓝色激光器(LDs), APA 光学公司推出了世界上第一个商品化的 GaN 基紫外探测器系列<sup>[2]</sup>。

制备高质量的 GaN 材料, 是研制开发 - 族氮化物光电子器件的前提。因 GaN 的熔点高, 很难采用熔融的液态 GaN 制备体单晶材料, 而常采用异质外延技术生长 GaN 薄膜。目前常使用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作衬底, 由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底与 GaN 之间的晶格失配度高达 13.8%, 热膨胀系数失配达 23~25%, 因此外延膜通常呈马赛克结构<sup>[3]</sup>, 晶块间有小的晶向偏离, 两晶块间由微观缺陷组成, 使得其位错密度高达 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>量级<sup>[4]</sup>。用来表征 GaN 薄膜质量及其特性的方法很多。其中 X 射线双晶衍射是最基本、最重要的表征方法之一。

用 X 射线双晶衍射研究 GaN 结晶性能的文章很多。1991 年, Nakamura 报道的制作器件的 GaN 材料, 其双晶衍射半高宽为 200 arc · sec<sup>[5]</sup>; 至今为止, 国际上报道的最好结果为 30 arc · sec<sup>[6]</sup>。张国义等人报道了双晶衍射半高宽

与 GaN 的背景载流子浓度的依赖关系<sup>[7]</sup>。实验结果发现 GaN 的背景载流子浓度与 X 射线双晶衍射半高宽有着强烈的依赖关系。

在我们的前期工作中, 研究了未故意掺杂的 GaN 的发光性能<sup>[8]</sup>, 发现补偿度对蓝带发光有很强影响: 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。我们对一些 GaN 单晶膜进行了结晶特性及电学性能研究。结果表明, 在室温时 GaN 的 X 射线双晶衍射半高宽与 GaN 的迁移率以及与载流子浓度之间没有明显的依赖关系; GaN 的 X 射线双晶衍射半高宽与补偿度有着一定的内在关系。

## 2 实 验

本实验所用的样品是以自行研制的立式旋转 MOCVD 系统在常压下生长的未故意掺杂 GaN 单晶膜。该系统具有生长速率快(4 m/h)、重复性好等特点。生长 GaN 外延膜时用(0001)面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为衬底, 以纯度为 6 个 N 的 NH<sub>3</sub>、TMGa 分别作为 N 源和 Ga 源。

我们所测试的样品均为光亮透明的 GaN 单晶膜。其结晶性能用 X 光双晶衍射半高宽来衡量。选用 Cu 靶 X 射线管作为光源, 所用电压是 30kV, 电流为 15mA, 调节单道的道宽与阈值, 使定标器噪声计数小于 3cps, 定标器时间常数选择为 6 秒。为分开 κ<sub>1</sub> 和 κ<sub>2</sub> 两个衍射峰, 第 光阑和第 光阑狭缝都选用 0.1mm。第一晶体选

收稿日期: 1999-07-20; 修订日期: 1999-12-27

基金项目: 国家高技术“863”材料委员会、国家自然科学基金重大基金资助项目(批准号 69896260)

作者简介: 辛 勇(1970-), 男, 讲师, 硕士研究生, 广西桂林人, 主要从事 GaN 发光材料方面的研究。

用 Si(111), 探测器固定在  $2(34.5^\circ)$  处, 样品作为第二晶体, 由步进电机带动, 使之在半衍射角附近摆动, 获得衍射峰。第一晶体和第二晶体采用  $(m, -n)$  排列, 这样做可以宽化第二晶体的衍射曲线, 窄化第一晶体的衍射曲线, 使双晶摇摆曲线更接近第二晶体的衍射曲线<sup>9)</sup>。本实验八个样品的双晶衍射半高宽度列于表 1。

用范德堡霍尔测量技术在常温下测量了八个样品的迁移率和载流子浓度, 结果列于表 1。一般说来, 未故意掺杂的 GaN 样品总是呈现 n 型导电, 存在大量的施主。若样品中存在着受主, 则施主与受主之间存在着互相抵消作用, 即存在着补偿效应。以  $N_D$  表示施主浓度,  $N_A$  表示受主浓度, 由于  $N_D > N_A$ , 所以施主能级上的电子首先跃迁到  $N_A$  个受主能级上, 剩下  $N_D - N_A$  个电子在施主能级上, 即有效施主浓度。在 n 型半导体中, 把受主与施主的浓度之比定义为样品的补偿度。

由于受测试条件的限制, 我们没有测量样品补偿度。V. W. L. Chin<sup>10)</sup> 等人对 GaN 载流子浓度与迁移率关系从理论上进行了研究。他们认为对于结晶性较好的 GaN, 补偿度是影响其电子载流子浓度与迁移率大小的关键因素, 并得出了补偿度与电子载流子浓度及迁移率的关系曲线, 如图 1 所示。图 1 中的实线表示室温下 GaN 的电子迁移率、载流子浓度及补偿度之间的关系; 虚线表示室温下 GaN 的霍尔迁移率、载流子浓度及补偿度之间的关系; 其中右侧的 0.00,

0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75, 0.90 分别表示相应曲线对应的补偿度。我们所测量的载流子浓度和迁移率的数据用实心圆点表示在图 1 中。由此, 可以估算出本实验八个样品的补偿度, 结果列于表 1。虽然样品补偿度估算值与实测值可能有所偏差, 但可基本反映样品补偿度的变化趋势。

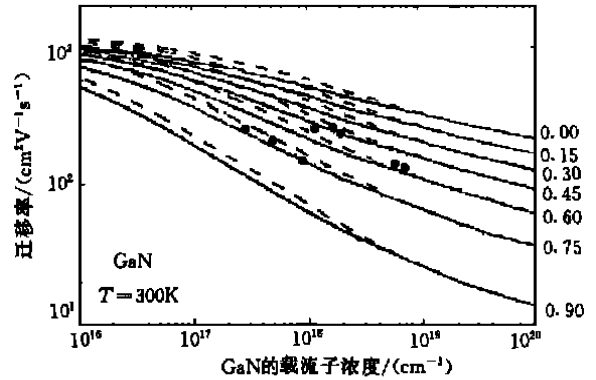


图 1 室温下 GaN 的迁移率、载流子浓度与补偿度的关系曲线(实线为电子迁移率, 虚线为霍尔迁移率), 其中右侧为 0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75, 0.90 分别表示相应曲线对应的补偿度<sup>10)</sup>。“·”表示实验值

Fig. 1 Function of the electron drift (solid curves) and Hall (dash curves) mobility on the compensation ratios. “·” our experimental data.

### 3 结果与讨论

表 1 列出了所测试样品的迁移率、载流子浓度、双晶衍射回摆曲线半高宽和补偿度。

表 1 在(0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上 MOCVD 方法生长的 GaN 单晶膜的 X 光双晶衍射半高宽及电学性能参数

Table 1 FWHM of X-ray double crystal diffraction and the electrical parameters for GaN films grown by MOCVD on (0001) sapphire substrates.

样 品	A	B	C	D	E	F	G	H
载流子浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.7 \times 10^{18}$	$1.9 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{18}$	$6.9 \times 10^{18}$	$5.8 \times 10^{18}$	$5.0 \times 10^{17}$	$2.9 \times 10^{17}$	$8.8 \times 10^{17}$
迁移率 ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	260.5	227	247.6	142.9	152	211	258	168.8
双晶衍射半高宽 ( $\text{arc} \cdot \text{min}$ )	5.6	8.4	9.5	8.5	9.6	13.0	13.7	17
补偿度	0.46	0.47	0.54	0.57	0.58	0.76	0.77	0.79
厚度/ $\text{m}$	1.2	2.1	3.0	2.0	2.0	1.5	2.0	1.0

图 2 是我们所测得的样品的(0002) 峰的 X 射线双晶衍射回摆曲线。A、B、C、D、E、F、G 和 H 8 个样品, 其双晶衍射半高宽从 5.6 分到 17 分不等, 这些值远大于第二代半导体材料 GaAs 的半高宽(10 秒左右)。GaN 外延膜之所以存在如此大的双晶衍射半高宽, 主要是因为作为衬底的(-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 GaN 的晶格失配度高达 13.8%, 热膨胀系数失配达 23~25%。要容纳这些晶格失配, 必然在外延膜中引入大量的缺陷和热应力<sup>[13]</sup>, 从而使 GaN 薄膜的结晶性能大大降低, 不可避免出现马赛克结构<sup>[12]</sup>, 导致样品的双晶衍射半高宽增大。

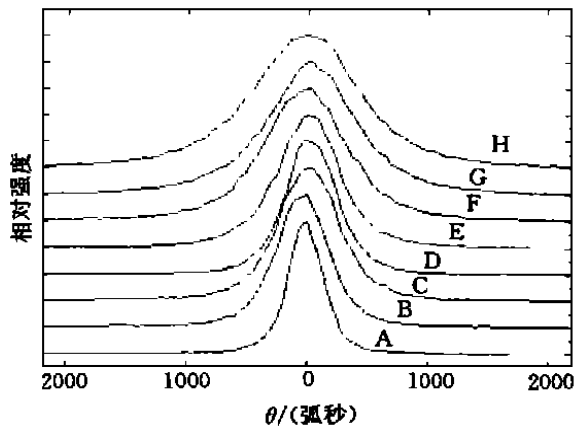


图 2 MOCVD 生长的未故意掺杂 GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 外延膜(0002) 峰的 X 光双晶衍射回摆曲线。A、B、C、D、E、F、G 和 H 分别表示八个不同的样品

Fig. 2 Double crystal X-ray rocking curves for unintentionally doped GaN samples grown by MOCVD on (0001) sapphire substrates.

由表 1 可知, 8 个样品中, 双晶衍射半高宽最小的为 5.6 分, 最大的高达 17 分; 背景载流子浓度最低的为  $2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 最高的为  $6.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ; 最大迁移率为  $260.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , 最小迁移率为  $142.9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。双晶衍射半高宽、背景载流子浓度及迁移率三者之间没有明显的依赖关系。

图 3 是样品的补偿度与双晶衍射半高宽的关系。本图表明, 双晶衍射半高宽与补偿度存在着较强的依赖关系, 双晶衍射半高宽大的样品, 其补偿度也大。据我们所知, GaN 单晶膜的双晶衍射半高宽与补偿度的依赖关系在文献中尚未有报导。

从表 1 中可见, 载流子浓度低的样品其迁移率不一定高, 而载流子浓度高的样品迁移率也不

一定低, 这与文献中报道的关于载流子浓度与迁移率的关系不一致。文献[14~16]报道, 不管用什么衬底, 也不管缓冲层多厚, 随着 GaN 的电子浓度的升高, 其迁移率下降。文献[7]报道, 当载流子浓度  $n < 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  时, 迁移率随载流子浓度升高而升高, 当载流子浓度  $n > 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  时, 迁移率随载流子浓度升高而降低。GaN 材料的导电机理非常复杂, 目前尚未达到共识。有文献<sup>[13]</sup>认为必须考虑两带模型, 即在导带中自由电子导电和电子在施主中心之间的输运导电, 即要同时考虑导带和杂质带导电。除此之外, 还应考虑受主的补偿作用, 这给理论分析带来了困难。因而, 目前还很难对未故意掺杂的 GaN 给出准确的载流子散射机理或载流子输运性质。

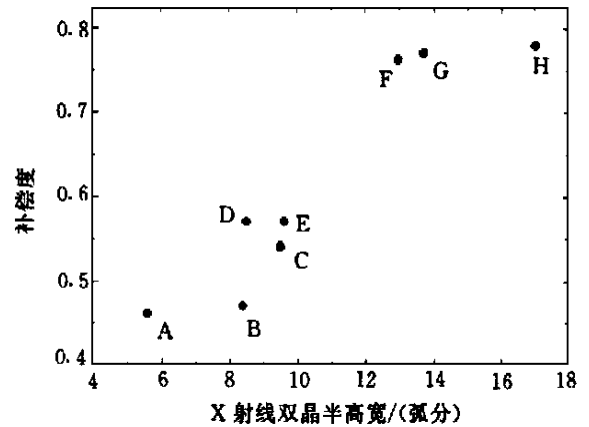


图 3 MOCVD 生长未故意掺杂 GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 外延膜(0002) X 光双晶衍射峰半高宽与补偿度的关系

Fig. 3 Dependence of FWHM of double crystal X-ray rocking curve on the compensation ratio in unintentionally doped GaN grown by MOCVD on(0001) sapphire substrates.

我们认为, 导致此文样品的迁移率与载流子浓度不存在简单关系(即通常载流子浓度高的样品迁移率低, 载流子浓度低的样品迁移率高的关系)的主要原因正是由于样品的补偿度存在差异所致。霍尔测量的载流子浓度是补偿后的有效载流子浓度。这个浓度不能真正地反映半导体中存在的总的施主和受主浓度。只有对于近完整晶体, 缺陷浓度很小时, 补偿度也小, 迁移率与载流子浓度才存在着简单的对应关系, 即载流子浓度高则迁移率低, 载流子浓度低则迁移率高。通常认为, 未故意掺杂的 GaN 呈现 n 型导电的机理是由于存在着大量的 N 空位( $V_N$ ), 即  $V_N$  起施

主作用。而对于未故意掺杂的 GaN 中是什么缺陷起受主补偿作用, 目前还未达到共识。

对于高补偿的 GaN, 不管是什么样的施主与受主缺陷或杂质, 这些缺陷或杂质必定使晶格产生畸变, 从而影响结晶特性的完整性, 其 X 射线双晶衍射半高宽也必定增大。对于补偿度比较小的样品, 由于受主缺陷比较少, 从而晶格畸变也较小, 其 X 光双晶衍射半高宽也就较窄。

应该指出的是: “双晶衍射半高宽与施主和受主浓度的总和存在一定的依赖关系”似乎更加合理。但我们认为, 这对故意掺杂的半导体材料适用性强; 对未故意掺杂的 GaN 来说, 尽管有部分样品也属于这种情况(如单纯看文中样品 G 和样品 H), 却没有一个普遍规律。如对样品 D 就例外, 由表 1 可知在 8 个样品中, 样品 D 无论是它的背景载流子浓度还是它的总的施主和受主浓度(总浓度尽管目前还很难准确计算, 但可以用补偿度和载流子浓度来估计)都是最高的, 但它的双晶衍射半高宽相对其它 7 个样品来说却不算很宽。

据我们的材料生长经验可知, 对未故意掺杂

的 GaN 来说, 不同的生长工艺生长的 GaN 样品的背景载流子浓度及迁移率可以相差很大。因而, 我们认为, 未故意掺杂的 GaN 中施主和受主, 主要来源于本征缺陷(如 N 空位、Ga 空位、N 反替位 Ga、Ga 反替位 N 等有关的施主和受主), 而不是其它外来杂质。至于什么样的情况下, 何种本征缺陷占主导地位尚不清楚。这种本征缺陷在很大程度上决定了样品的结晶性能, 样品中的马赛克结构(晶块间的晶向偏离)也主要取决于这种本征缺陷。样品中本征缺陷(施主和受主)一定, 则其补偿度也一定, 马赛克结构也一定。因而, 有理由认为未故意掺杂的 GaN 单晶膜, 它的 X 射线双晶衍射半高宽与其补偿度有一定的内在关系。

## 4 结 论

通过对 GaN 单晶膜结晶性能、电学性能的研究表明, GaN 样品的 X 射线双晶衍射半高宽与补偿度有着较强的依赖关系, 高补偿的 GaN 的 X 射线双晶衍射半高宽较宽, 低补偿的 GaN 的 X 射线双晶衍射半高宽较窄。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Nakamura S, Fasol S. The Blue Laser Diode. GaN Based Light Emitters and Lasers[M]. Springer, Berlin, 1997.
- [ 2 ] MRS Internat Journal of Nitride Semiconductor Research [N], News, 1998-1999.
- [ 3 ] Nobuo Itoh, Keiichi Okamoto, A new technique for crystallographic characterization of heteroepitaxial crystal films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **63**(5): 1486-1493.
- [ 4 ] Laster S D, Ponce F A, Craford M G, et al. High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 1249-1251.
- [ 5 ] Nakamura S. GaN growth using GaN buffer layer [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: L1705-1707.
- [ 6 ] Kung P, Saxler A, Zhang X, et al. High quality AlN and GaN epilayers grown on (001) sapphire, (100) and (111) silicon substrate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 2958-2960.
- [ 7 ] Zhang G Y, Tong Y Z, Yang Z J, et al. Relationship of background carrier concentration and defects in GaN grown by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(23): 3376-3378.
- [ 8 ] Li Shuti, Wang Li, Jiang Fengyi, et al. The blue luminescence in unintentionally doped GaN grown by MOCVD [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2000, **21**(1): 29-32 (in Chinese).
- [ 9 ] Li Runshen, Wagenfeld H K, Williams J S, et al. *Chin. J. Semiconductor*, 1990, **11**(1): 14-19 (in Chinese).
- [ 10 ] Chin V W L, Tansley T L, Osotchan T. Electron mobilities in gallium, indium and aluminum nitrides [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**: 7365-7372.
- [ 11 ] Mohammad S N, Morkoo H. Progress and prospects of group-III nitride semiconductors [J]. *Prog. Quant. Electr.*, 1996, **20**(5/6): 361-525.
- [ 12 ] Kim S T, Lee Y J, Moon D C, et al. Preparation and properties of free-standing HVPE grown GaN substrates [J]. *J. of Cryst. Growth*, 1994, **194**: 37-42.
- [ 13 ] Wang Xiaoliang, Sun Dianzhao, Kong Meiyang, et al. *Chin. J. Semicon.*, 1998, **19**(12): 890-895 (in Chinese).
- [ 14 ] Nakamura S, Mukai T, Senoh M, et al. In<sub>x</sub>Ga<sub>(1-x)</sub>/In<sub>y</sub>Ga<sub>(1-y)</sub>N superlattices grown on GaN films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(6): 3911-3915.
- [ 15 ] Wickenden A E, Wickenden D K, Kistenmacher T J. The effect of thermal annealing on GaN nucleation layers deposited on (0001) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**: 5367-5371.
- [ 16 ] Khan M A, Kuznia J N, Van Hove J M, et al. Growth of high optical and electrical quality GaN layers using low-pressure metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**: 526-527.

# Relationship Between Structural Characteristics and Compensation Ratio in Unintentionally Doped GaN Grown by MOCVD

XIN Yong, XIONG Chuan-bing, PENG Xue-xin,

WANG Li, YAO Dong-min, LI Shu-ti, JIANG Feng-yi

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

## Abstract

The correlation of the crystalline quality with the electrical characteristics of the unintentionally doped GaN films has been studied. 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. The crystalline quality was analyzed by the Full-width at half-maximum (FWHM) of double crystal X-ray diffraction (DXRD). The electrical properties were measured by Van der Pauw Hall method at the room temperature.

Table 1 shows the FWHM of X-ray double crystal diffraction and the electrical parameters for GaN films grown by MOCVD on sapphire (0001). Fig. 1 shows the function of the electron drift (solid curves) and Hall (dashed curves) mobility on the compensation ratios of 0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75 and 0.90 for 300K. Fig. 2 shows the double crystal X-ray rocking curve for unintentionally doped GaN grown by MOCVD on sapphire (0001). These results indicate that there is no obvious relationship between the mobility and the carrier concentration, and neither between the FWHM and the mobility or the carrier concentration. However, there exist an obvious correlation of the FWHM of double crystal X-ray diffraction to the compensation ratio at room temperature for the unintentionally doped GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  films. Fig. 3 shows the dependence of FWHM on the compensation ratio in unintentionally doped GaN. The FWHM of heavily compensated GaN is broad while that of lightly compensated GaN is narrow. The FWHM becomes wider from 5.6 to 17 minutes with the increasing of the compensation ratios from 0.46 to 0.79. Some possible mechanisms responsible for those phenomena have been analyzed. As for unintentionally doped GaN films with high compensation ratio, the existence of many acceptors and donors will result in deformation in the crystal lattice, so the FWHMs of these samples will be broad. For the samples with low compensation ratio, the lattice deformation is relatively small, and the FWHM is also relatively narrow.

**Key words:** GaN; compensation ratio; X-ray double crystal diffraction; MOCVD