

文章编号:1001-9014(2004)03-0201-04

# MOCVD 生长 GaN 和 GaN:Mg 薄膜的对比研究

冯倩<sup>1,2</sup>, 王峰祥<sup>2</sup>, 郝跃<sup>2</sup>

(1. 西安电子科技大学技术物理学院, 陕西 西安 710071;

2. 西安电子科技大学微电子研究所, 陕西 西安 710071)

**摘要:**对在 SiC 衬底上采用 MOCVD 方法制备的 GaN 和 GaN:Mg 薄膜进行 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和拉曼散射光谱的对比研究发现:两种样品均处于张力作用之下,但是 GaN:Mg 样品却由于 Mg 的掺杂会在样品中引入更多的缺陷和位错加剧薄膜的无序化程度,致使薄膜质量变差;其次因为 Mg 原子半径比 Ga 原子半径大,所以当 Mg 替代 Ga 以后会引发压力应力,从而使薄膜张力减小,最后通过计算说明对于 GaN:Mg 样品而言,除了载流子以外,薄膜质量同样也会对  $A_1(\text{LO})$  模式产生影响。

**关键词:** GaN:Mg; 异质外延; X 射线衍射; 扫描电子显微镜; 拉曼散射

**中图分类号:** TN304.23 **文献标识码:** A

## COMPARATIVE ANALYSIS OF CHARACTERISTICS OF GaN AND GaN:Mg FILMS GROWN BY MOCVD

FENG Qian<sup>1,2</sup>, WANG Fengxiang<sup>2</sup>, HAO Yue<sup>2</sup>

(1. School of Technical Physics, Xidian University, Xi'an 710071, China;

2. Research Inst. Of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

**Abstract:** Mg-doped and undoped GaN epilayers were grown by metalorganic chemical vapor deposition on SiC substrates. The samples are both under tensile stress, while compared with undoped GaN, Mg doping would introduce much more defects and aggravate disorder so that the quality of film became worse. On the other hand, for the radius of Mg atom is larger than that of Ga, the compressive stress was introduced and tension in film decreased when Mg substituting Ga. Finally, we show as to the GaN:Mg epilayer, the quality of film would also influence the  $A_1(\text{LO})$  mode besides free carriers.

**Key words:** GaN:Mg; heteroepitaxy; XRD; SEM; Raman scattering

### 引言

作为第 3 代半导体材料的代表, GaN 和其它 III 族氮化物材料是近年来光电子材料领域研究的热门课题<sup>[1]</sup>. 与第 1、2 代电子材料相比, III 族氮化物材料具有禁带宽度大、击穿场强大、介电常数小、电子漂移饱和速度高、衬底的绝缘性能和导热性能良好等优点,可以在高温、高频、大功率和高密度集成下工作. 目前,国内很多研究小组利用 MOCVD 方法在不同衬底上生长出高质量的 GaN 薄膜<sup>[2,3]</sup>, 其中 SiC 具有与 GaN 相接近的晶格常数和热膨胀系数、优良的导热性质和易于解理性,因此是制备高功率蓝光激光器的最佳选择. 本文通过 X 射线衍射 (XRD)、

扫描电子显微镜 (SEM) 和拉曼散射光谱对在 SiC 衬底上制备的 GaN 薄膜特性进行研究发现:在未掺杂 GaN 和 GaN:Mg 薄膜中  $E_2$  模式均向低频方向发生漂移表明薄膜都处于张力应力状态之下,但是 Mg 的掺杂引起  $E_2$  模式向频率高的方向漂移,其次 Mg 掺杂会在样品中引入更多的缺陷和位错加剧薄膜的无序化程度,致使薄膜质量变差;最后通过计算说明对于 GaN:Mg 样品而言,除了载流子以外,薄膜质量同样也会对  $A_1(\text{LO})$  模式产生影响.

### 1 实验

本文中所用 GaN 样品是采用 MOCVD 系统在同一片 SiC 衬底的 Si 面上生长的,其中 6H-SiC 衬底晶

收稿日期:2003-09-26, 修回日期:2004-03-11

基金项目:国家重大基础研究项目(973)国防预研项目(41308060106)

作者简介:冯倩,女(1976-),山东郓城人,西安电子科技大学物理电子学与光电子学硕士. 现主要进行 GaN 材料异质外延和掺杂特性的研究.

Received date: 2003-09-26, revised date: 2004-03-11

片的(0001)偏向于 $(11-20)3^\circ-4^\circ$ ,在生长以前对衬底进行观察发现表面有台阶起伏存在.在制备过程中以 $\text{NH}_3$ 、 $\text{TMGa}$ 、 $\text{CP}_2\text{Mg}$ 分别作为N源、Ga源和Mg源,其流量分别为 $8.93\text{mmol}/\text{min}$ 、 $6.5\mu\text{mol}/\text{min}$ 和 $0.18\mu\text{mol}/\text{min}$ ,反应室压强为 $150\text{Torr}$ , $\text{H}_2$ 和 $\text{N}_2$ 的混和气体作为载气.GaN外延薄膜的生长采用两步生长法进行:首先在 $(950^\circ\text{C})$ 生长约 $60\text{nm}$ 的AlN缓冲层,然后升温到 $1040^\circ\text{C}$ 外延生长GaN薄膜,生长完成后在 $680^\circ\text{C}$ 的 $\text{N}_2$ 环境中高温退火20分钟,实验样品厚度约为 $1.3\mu\text{m}$ .

实验中所用拉曼测试系统的光源为 $\text{Ar}^+$ 激光器,激发波长为 $488\text{nm}$ ,激发功率为 $200\text{mW}$ ,聚焦后垂直样品表面入射,收集背散光,经过SPEX1403型光谱仪,再通过计算机采集并输出谱型结果,测试是在室温下进行,扫描范围为 $100\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ ,测试精度为 $1\text{cm}^{-1}$ ;实验中扫描电子显微镜的型号为STE-REOSCAN 200;X光衍射仪是日本生产的,型号为Rigaku Rotaflex,输出X光波长为 $0.15406\text{nm}$ .

## 2 实验结果与分析

为了研究异质外延薄膜的结构特性,首先对样品进行了X射线衍射测量(如图1所示)从图中我们根据GaN(0002)和GaN:Mg(0002)衍射峰的角度计算出GaN和GaN:Mg样品的[0001]的面 $d=0.519\text{nm}$ ,这与在蓝宝石衬底上异质外延的GaN薄膜数值相等,因此我们认为制备的GaN和GaN:Mg薄膜均为六方型单晶.与此同时,我们对样品进行了XRDR的测试,具体方法是使从X射线发生器出来的X射线经过一个单色器(或参考晶体),而参考单晶被固定在某一个特定的Bragg角,从而X射线经过其反射便可得到一束近似单色的偏振平行线束,作为样品的入射光.此时得到的摇摆曲线的半高宽包含了Mosaic取向差(tilt)和因为应变或组份引起晶格参数变化两方面的贡献.该测量结果显示GaN和GaN:Mg的FWHM分别为 $10\text{arcmin}$ 、 $14\text{arcmin}$ (图2),因此GaN:Mg薄膜质量有所下降.我们认为在同一衬底上,工艺条件完全相同的条件下半高宽变大是由于Mg掺杂在样品中引起更多的缺陷和位错,导致样品质量变差,而这一点也可以从样品的表面形貌上反应出来(如图3所示),无论在GaN或是GaN:Mg表面都有一些小的凹陷,这是由于薄膜在生长过程中产生螺旋位错( $b=[0001]$ )和刃型位错( $b=1/3\langle 11-20\rangle$ ),以及它们相互作用会产生的 $1/3\langle 11-23\rangle$ 的混和位错,这些位错随

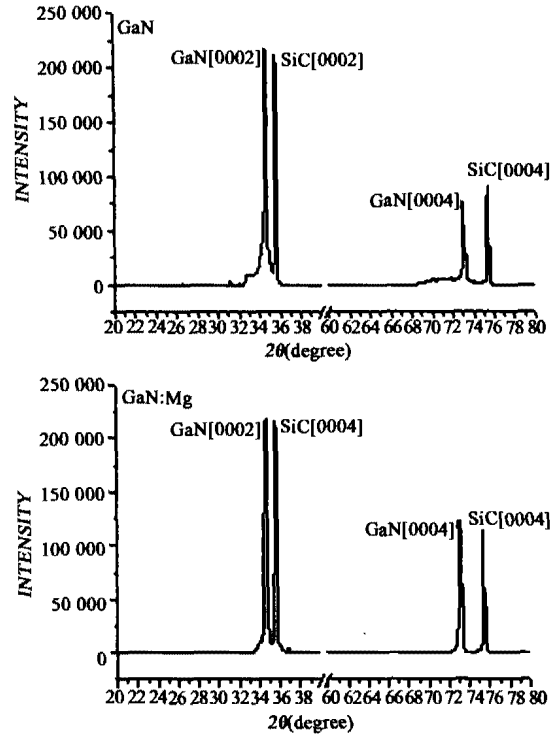


图1 样品的X射线衍射图谱  
Fig. 1 XRD curves for samples

着薄膜生长就会延伸至表面形成小凹陷<sup>[4-6]</sup>.但是当样品掺杂Mg以后,样品的应力会由于缺陷的增加以及流体静压力的存在发生变化,因此样品在降温过程中就会出现大的裂纹(它们之间的夹角约为 $60^\circ$ )以及局部区域不规则小裂纹的存在.

其次我们对样品进行了拉曼光谱的测试,图4显示尽管SiC衬底 $611\text{cm}^{-1}$ 处模式位置没有发生移动,但是 $E_2$ 模式频率却发生了漂移,如果与无应力状态GaN薄膜的 $E_2$ 模式( $567.8\text{cm}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>相比较发现该实验样品中的 $E_2$ 模式均位于低能方向( $564.9\text{cm}^{-1}$ 和 $566.2\text{cm}^{-1}$ ),因此未掺杂GaN和GaN:Mg样品均处于张力应力之下,如果假设 $\Delta\omega/\omega = \Delta c/c$ , $\omega$ 为 $E_2$ 模式频率, $c$ 为晶格常数,那么样品的晶格常数分别改变了 $0.51\%$ 和 $0.28\%$ .这些变化均小于 $1\%$ ,所以在XRD图中不会反应出来.另外根据 $E_2$ 模式频率的改变计算出样品a和样品b(0001)面内所受的张力分别为 $0.468\text{GPa}$ 和 $0.258\text{GPa}$ <sup>[8]</sup>,我们认为这是因为在GaN中掺入Mg时,Mg的原子半径大于Ga原子半径,( $r_{\text{Mg}}=0.14\text{nm}$ , $r_{\text{Ga}}=0.126\text{nm}$ ),因此当Mg取代Ga的位置时就会引发压力应力,从而使 $E_2$ 模式向高能方向发生漂移.其次我们还在所有样品的拉曼谱中观察到了较弱的 $A_1(\text{TO})$ 模式( $531.8\text{cm}^{-1}$ 和 $531.6\text{cm}^{-1}$ ),这是因为异质外延薄

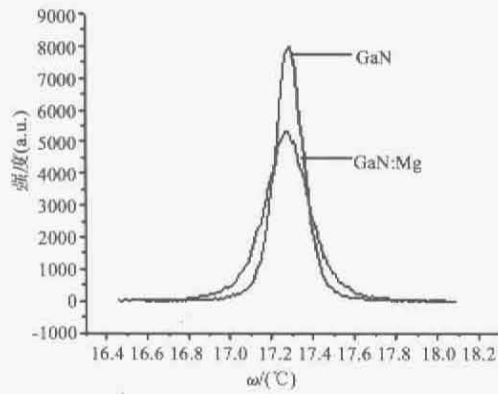
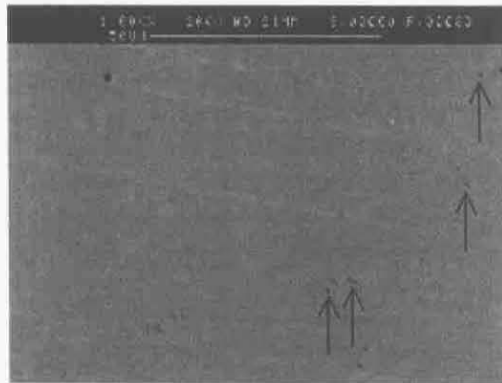


图2 样品的 X 射线摇摆曲线  
Fig.2 XRD rocking curve of samples

膜中有应力存在,因此引起拉曼谱活性的改变导致禁戒模式  $A_1(TO)$  模的出现,但是随着 Mg 的掺入,  $A_1(TO)$  模式与  $E_2$  模式的强度之比从 0.40 上升为 0.56,因此我们认为 Mg 的掺杂会加剧 GaN 无序化程度,致使薄膜质量变差,消弱了选择定则,引起  $E_2$  模式半高宽增加,这与 XRDRC 的测量结果相一致.

在实验的过程中还发现所有未掺杂 GaN 样品



(a)



(b)

图3 薄膜样品的表面形貌(a:未掺杂 GaN 薄膜,b:GaN:Mg 薄膜)

Fig.3 Surface morphology of GaN/SiC samples (a: GaN film, b:GaN: Mg film)

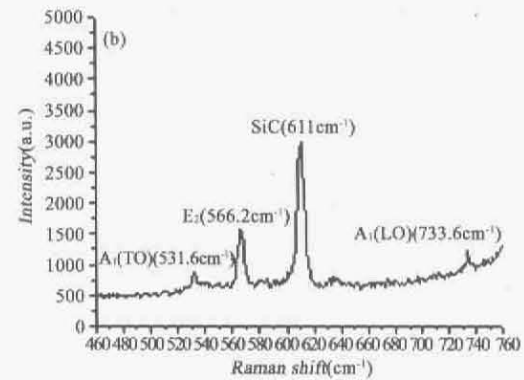
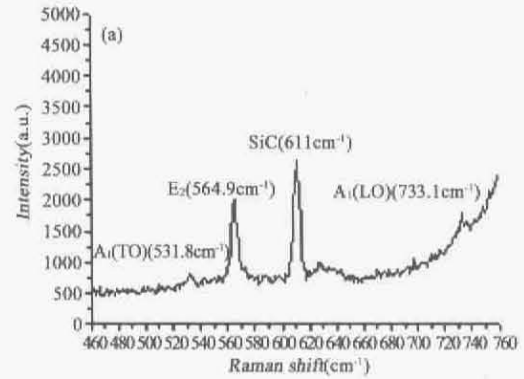


图4 样品的拉曼散射谱(a:未掺杂 GaN 薄膜,b:GaN:Mg 薄膜)

Fig.4 Raman spectrum of samples (a:undoped GaN film, b:GaN: Mg film)

和少数几个 GaN:Mg 样品的拉曼谱中出现了  $A_1(LO)$  模,频率分别为  $733.1\text{cm}^{-1}$  和  $733.6\text{cm}^{-1}$ ,而在大多数 GaN:Mg 样品中并未观察到  $A_1(LO)$  模.由于 GaN:Mg 薄膜中应力变化不会引起  $A_1(LO)$  模强度改变,因此我们认为某些 GaN:Mg 样品  $A_1(LO)$  模式的消失并不是由应力变化引起.如果假设此时 GaN:Mg 样品中  $A_1(LO)$  模式的变化是由等离激元(自由载流子)和 LO 声子相互作用引起,那么 LO 声子-等离激元耦合频率( $\omega_{LPP}$ )与  $A_1(LO)$  模式和等离激元的频率满足以下关系<sup>[9]</sup>(忽略声子和等离激元的阻尼效应):

$$(\omega_{LPP})^2 = 1/2 \{ \omega_L^2 + \omega_p^2 \pm [(\omega_L^2 + \omega_p^2)^2 - 4\omega_p^2 \omega_T^2]^{1/2} \}$$

$$\omega_p^2 = (4\pi n e^2) / (m^* \epsilon_\infty)$$

其中  $n$  和  $m^*$  分别代表载流子的浓度和有效质量,  $\epsilon_\infty$  为高频介电常数,  $\omega_L$  和  $\omega_T$  是 LO 声子和 TO 声子的频率.对于 GaN,取  $\epsilon_\infty = 5.5$ ,  $\omega_L = 733.1\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_T = 532\text{cm}^{-1}$ ,  $m_h^* = 0.8m_0$ ,这样,当  $\omega_{LPP} = 733.6\text{cm}^{-1}$  时,相应的载流子浓度为  $8.1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ,而 Hall 测量结果显示样品的载流子浓度为  $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ,比 LO 声子-等离激元相互作用要求的低,这说明  $A_1(LO)$  模式

的消失并不是由于电声子相互作用所引起,并且在这些薄膜中观察到  $E_2$  模式的 FWHM 增加为  $11 - 15 \text{ cm}^{-1}$ , 这标志着薄膜质量进一步变差,因此我们认为在 P 型 GaN 材料中,除载流子以外,薄膜质量同样会对  $A_1(\text{LO})$  模式产生影响.

### 3 结论

对 SiC(0001) 衬底上异质外延的 GaN 和 GaN:Mg 进行 XRD、SEM 和拉曼散射光谱的研究发现,在未掺杂 GaN 和 GaN:Mg 薄膜中  $E_2$  模式均向频率低的方向发生漂移表明薄膜都处于张力应力状态之下,但是 Mg 的掺杂不仅使 XRDR 的半高宽增加、在样品表面出现裂纹而且造成  $E_2$  模式向频率高的方向漂移,禁戒模式  $A_1(\text{TO})$  模式与  $E_2$  模式的强度之比也较掺杂前有所增加,因此我们认为 Mg 的掺杂会在样品中引入更多的缺陷和位错加剧薄膜的无序化程度,致使薄膜质量变差;其次因为 Mg 原子半径比 Ga 原子半径大,所以当 Mg 替代 Ga 以后会引发压力应力,从而使薄膜张力减小,最后通过计算说明对于 GaN:Mg 样品而言,除了载流子以外,薄膜质量同样也会对  $A_1(\text{LO})$  模式产生影响.

### REFERENCES

[1] Strite S, Morkoc H. GaN, AlN and InN: A review [J]. *J.*

*Vac. Sci. Technol. B*, 1992, **10**(4):1237—1266.

- [2] SUN Yi-Jun, LI Ai-Zhen, QI Ming. Preparation of single phase hexagonal GaN on GaAs (100) Substrate by MOCVD [J]. *Chinese Journal of Semiconductors* (孙一军, 李爱珍, 齐鸣, 立方 GaAs (100) 衬底上制备单相六方 GaN 薄膜, 半导体学报), 2001, **22**(3):313—316.
- [3] SUN Xiao-Ling, YANG Hui, LI Guo-Hua, et al. Study of optical characteristics of cubic GaN grown on GaAs(001) by MOCVD [J]. *Chinese Journal of Semiconductors* (孙小玲, 杨辉, 李国华等, GaAs(001) 衬底上 MOCVD 生长的立方相 GaN 外延薄膜的光学性质研究, 半导体学报), 1999, **20**(3):225—230.
- [4] David J S, Chandrasekhar D. Characterization of structural defects in wurtzite GaN grown on 6H SiC using plasma-enhanced molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(13):1830—1832.
- [5] Ponce F A, Krusor S. Microstructure of GaN epitaxy on SiC using AlN buffer layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(3):410—412.
- [6] Chien F R, Ning X J, Stemmer S. Growth defects in GaN films on 6H-SiC substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(19):2678—2680.
- [7] Melnik Yu V, Vassilevski K V, Nikitina I P. Physical properties of bulk GaN crystals grown by HVPE [J]. *MRS Internet. Nitride Semicond. Res.*, 1997, **2**, 39.
- [8] Kozawa T, Kachi T, Kano H. Thermal stress in GaN epitaxial layers grown on sapphire substrates [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(9):4389—4392.
- [9] Kirillov D, Lee H, Harris J S. Raman scattering study of GaN films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**:4085—4062.

(上接第 200 页)

矩  $C_2 - C_9$  仍能保持不变. 而不包含各阶子式的  $C_1$  就发生了改变. 因此  $C_2 - C_9$  是兼具有高斯模糊不变特性的不变矩. 这些不变矩可有效地对模糊且经过旋转比例变换的目标进行识别.

(2) 中心矩  $u_{pq}(p+q \geq 2)$  增加了低阶中心矩的线性组合. 利用这些线性组合还可以推导各种不变矩的卷积模糊变化规律.

(3) 实际条件下, 图像的不变矩会受各方面因素的影响而发生变化. 矩积分区域有限会使不变矩值产生变化. 离散量化对不变矩造成的影响主要在分辨率变差情况下表现得比较明显.

### REFERENCES

[1] HU M K. Visual pattern recognition by moment invariants [J]. *IRE Trans. IT*, 1962, **8**:179—187.

- [2] Flusser J, Suk T. Affine moment invariants: A new tool for character recognition [J]. *Pattern Recognition Letters*, 1994, **15**:433—436.
- [3] Belkasim S O, Shridhar M, Ahmadi M. Pattern recognition with moment invariants: a comparative study and new results [J]. *Pattern Recognition*. 1991, **24**(12):1117—1138.
- [4] Wong R Y, Hall E L. Scene matching with invariant moments [J]. *Comput. Graphics Image Process*, 1978, **8**:16—24
- [5] LIU Jin, ZHANG Tian-Xu. An Investigation on the method for constructing the moment invariant [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (natural sciences edition)*. (刘进, 张天序, 不变矩构造方法的研究, 华中科技大学学报), 2003, **31**(3):115—118.
- [6] ABU-MOSTAFA Y S, PSALTIS D. Recognitive aspects of moment invariants. [J]. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1984, **6**(6):698—706.