

退火对 Mg 离子注入 p-GaN 薄膜性能的影响 *

罗浩俊 胡成余 姚淑德 秦志新

北京大学介观物理与人工微结构国家重点实验室,
北京大学宽禁带半导体研究中心, 北京大学物理学院 北京 100871

摘 要 在用 MOCVD 方法生长的 p-GaN 薄膜中注入 Mg 离子, 然后在 N₂ 气氛下在 850~1150 °C 之间快速退火, 研究了 Mg⁺ 离子注入后样品退火前后的结构、光学和电学性质. 结果表明, 离子注入使 GaN 晶体沿着 a 轴和 c 轴方向同时膨胀. 在离子注入后的 p-GaN 薄膜的拉曼散射谱中出现波数为 300 cm⁻¹ 和 360 cm⁻¹ 两个新峰, 其强度随着退火温度而变化. 这两个新峰分别对应于布里渊区边界的最高声学声子支的振动模式和局域振动模式. 消除这两个损伤引起的峰的临界温度是不同的. 注入剂量 1×10¹⁴cm⁻² 是一个临界值, 对于注入剂量高于这个临界值的样品, 高温退火不能使其晶体质量全部恢复.

关键词 无机非金属材料, p-GaN, 离子注入, 拉曼散射

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2006)02-0120-05

Effects of annealing on the properties of the Mg-ion implanted p-GaN layer

LUO Haojun HU Chengyu YAO Shude QIN Zhixin**

(State Key Laboratory of Artificial Microstructure and Microscopic Physics,
Research Center for Wide Gap Semiconductors, School of Physics, Peking University, Beijing 100871)

* Supported by the National Natural Science Foundation of China No.60476028, 60276010, 60476007.

Manuscript received June 7, 2005; in revised form January 15, 2006.

** To whom correspondence should be address, Tel:(010)62759726-14, E-mail:zxqin@pku.edu.cn

ABSTRACT The effects of annealing on the structural, optical and electrical properties of the Mg-implanted p-GaN layer had been investigated. The results showed that the crystalline quality of the p-GaN layer decreased with the increase of implantation dose. The implanted GaN lattices expanded in the c axis and a axis direction. Two new Raman peaks around 300 and 360 cm⁻¹ were observed, which were assigned to the highest acoustic phonon branch at the Brillouin zone boundaries and the local vibrations of complex vacancy, respectively. The critical temperature for the recovery of damages related to these two peaks was different. For those implanted dose higher than 1×10¹⁴cm⁻² samples, the crystalline quality could only be recovered partly.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, p-GaN, ion implantation, Raman spectroscopy

近年来宽禁带半导体材料 GaN, Al_xGa_{1-x}N, In_xGa_{1-x}N 受到越来越多的关注, 因为它们具有直接带隙, 其禁带宽度可以在 1.9~6.2 eV 连续变化. 在短波长发光二极管及激光器等发光器件方面有着广泛的应用^[1,2]. 到目前为止, 利用金属有机化学气相沉积法 (MOCVD) 和分子束外延 (MBE) 方法已经能生长出很好的 n 型 GaN 材料, 但直接生长 p 型 GaN 材料载流子浓度不够高, 高质量的 p 型欧姆接触难以实

现^[3]. 由于 p 型 GaN 材料和 p 型欧姆接触对 GaN 基器件非常重要, 近年来研究人员尝试用各种方法提高 p 型 GaN 材料的载流子浓度和实现 p 型欧姆接触, 包括在 GaN 材料中注入 Zn, Ca 等离子, 但是在 GaN 基材料上注入受主离子还没有很好的电学激活结果^[4~6]. 对 GaN 基的可能的受主离子注入进行仔细的研究有重要的意义. Mg 是 GaN 基材料最重要而常见的受主, 现在尚未见到有关 p 型 GaN 注入 Mg 离子的报道. 离子注入是一种有效的掺杂方式, 具有快速、可重复、可以精确控制注入剂量和区域以及不会引入杂质等优点. 但是, 离子注入会引起损伤, 降低晶体的质量, 需要在高温下快速退火以消除由注入

* 国家自然科学基金 60476028, 60276010, 60476007 资助项目.

2005 年 6 月 7 日收到初稿; 2006 年 1 月 15 日收到修改稿.

本文联系人: 秦志新, 教授

引起的损伤, 恢复晶体质量. 本文在不同剂量下对 p-GaN 注入 Mg 离子, 研究离子注入引起的损伤和退火对其结构、光学和电学性能的影响.

1 实验方法

使用 Thomas Swan MOCVD 系统, 在蓝宝石衬底沿 (0001) 方向外延生长 GaN 单晶薄膜. 先在 550 °C 低温生长一层 GaN 缓冲层, 再在 1050 °C 下生长单层 p-GaN. 样品的厚度为 1.6 μm . 将 p-GaN 样品在 850 °C 保温 20 min 使其激活, 载流子浓度达 10^{17}cm^{-3} , 然后注入 Mg 离子, 注入离子的能量为 30 keV, 注入剂量为 $2 \times 10^{13} \sim 6 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$.

离子注入后, 将样品在 N_2 气氛中分别在 850, 900, 950, 1050 和 1150 °C 快速退火 30 s. 为了避免高温退火使 GaN 样品表面分解, 退火温度超过 950 °C 时用 SiN 或 AlN 保护退火表面.

用高分辨 X 射线衍射 (Philips, X'Pert, $K_{\alpha 1}$)、Rutherford 背散射 (2×1.7 串列静电加速器, 型号 5SDH-2) 和拉曼散射 (JY-XY 三光栅拉曼光谱仪) 对退火前后的样品进行了表征分析. 使用电子束蒸发镀膜机 (中科科仪 KYKY 电子枪蒸发镀膜机) 在样品上镀 Ni/Au 电极, 进行霍尔测量.

2 结果与讨论

2.1 Mg 离子注入对 p-GaN 微观结构的影响

图 1 给出了注入剂量为 $8 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ 和 $6 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 样品的沟道谱与未注入 GaN 的沟道谱的对比. 可以看到, 当注入剂量为 $8 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$, 可以观察到一个弱的损伤峰. 当注入剂量提高到 $6 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 时, 损伤峰已经非常明显. 根据沟道谱可以计算出注入后各样品的 χ_{min} 值 (表 1). χ_{min} 是表征晶体质量的参量, 其数值越小表示晶体质量越好. 未注入样品的 χ_{min} 为 1.2%, 表明用 MOCVD 生长的 p-GaN 晶体质量很好. 随着注入剂量增大, χ_{min} 值增大, 在注入剂量达到 $6 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 时 χ_{min} 值达到 12.2%. 这表明, 离子注入引发出 p-GaN 晶体的损伤, 降低了晶体的质量. 图 2 和图 3 表明, 当离子注入的剂量很小时, XRD 峰只是稍微减弱, 峰形没有明显的变化; 当注入剂量增大到 $3 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 时, 在 GaN 主峰的左侧出现一个肩型峰; 剂量增大到 $6 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 时, 在 GaN 主峰左侧出现一个新的峰. 对该组样品

的 (104) 面的扫描结果是, 当注入剂量为 $6 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 时, 在 GaN 主峰的左侧也出现一个较小的新峰. 对 (002) 面扫描, 主峰的 2θ 为 34.54° , 新出现的小峰的 2θ 为 34.34° . 对于 (104) 面, 主峰的 2θ 为 82.07° , 新小峰的 2θ 为 81.58° . 由此可以计算出 c 值由原

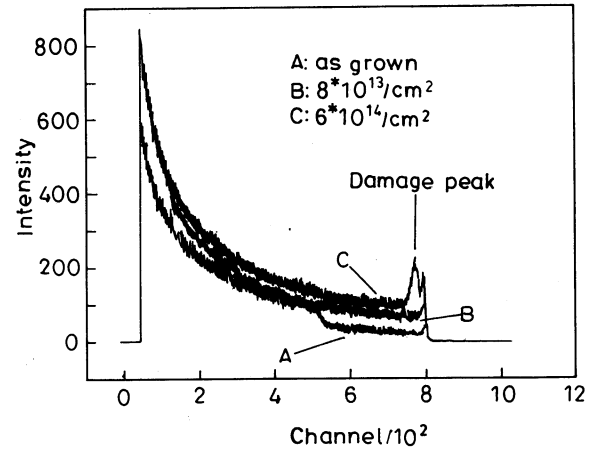


图 1 不同剂量 Mg 离子注入 p-GaN 样品的 Rutherford 背散射沟道谱

Fig.1 RBS/Channel spectra of Mg-implanted p-GaN samples with different dose (a) 0, (b) $8 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$, (c) $6 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$

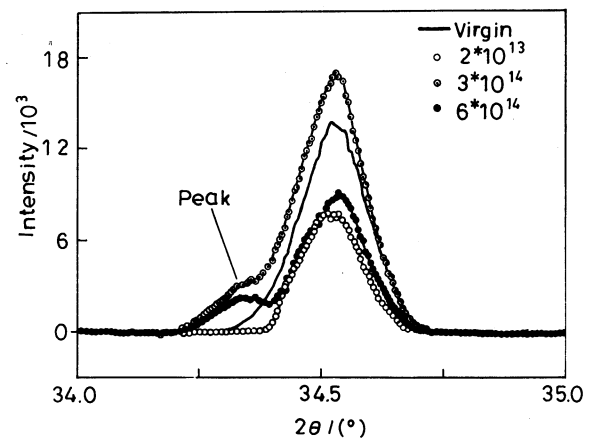


图 2 不同剂量 Mg 离子注入 p-GaN 样品的 (002) 面 XRD 图谱

Fig.2 (002) XRD spectra of Mg-implanted p-GaN samples with different dose

表 1 随着注入剂量增大 χ_{min} 值随之增大

Table 1 χ_{min} increases with the implantation dose

Dose(cm^{-2})	Virgin	2×10^{13}	4×10^{13}	8×10^{13}	1×10^{14}	3×10^{14}	6×10^{14}
$\chi_{\text{min}}(\%)$	1.2	1.7	3.1	7.3	10.2	11.5	12.2

来的 0.5189 nm 变为 0.5214 nm, 增大了 0.48%. a 值由 0.3176 nm 变为 0.3193 nm, 增大了 0.52%. 这个结果表明, 离子注入并非使 GaN 晶格一个方向的晶格常数增大而另一个方向的晶格常数减少, 而是使整体的晶格都膨胀. 于是可以推断, 注入离子使部分晶格偏离主晶格, GaN 晶体的 a 轴和 c 轴同时膨胀.

使用 HRXRD 光路对全部样品进行 $2\theta-\omega$ 扫描, 发现在相同的退火条件下, 随着注入剂量的增加, (002) 面衍射谱的半高宽增大. 这个结果表明, 随着注入剂量的增大, 晶体的质量变差. 对于同一个样品,

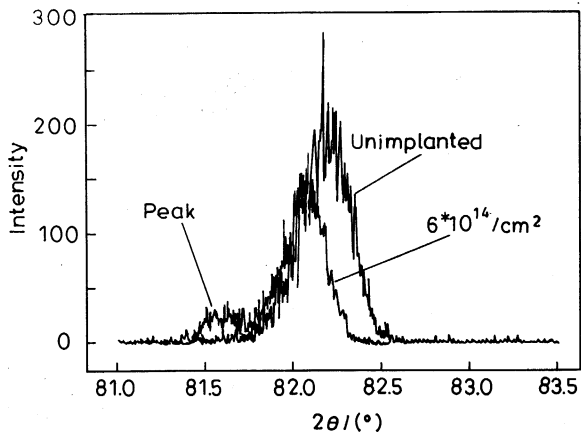


图 3 Mg 离子注入 GaN 样品和未注入样品 (104) 面的 XRD 图谱

Fig.3 Diffraction spectra of implanted sample and virgin sample

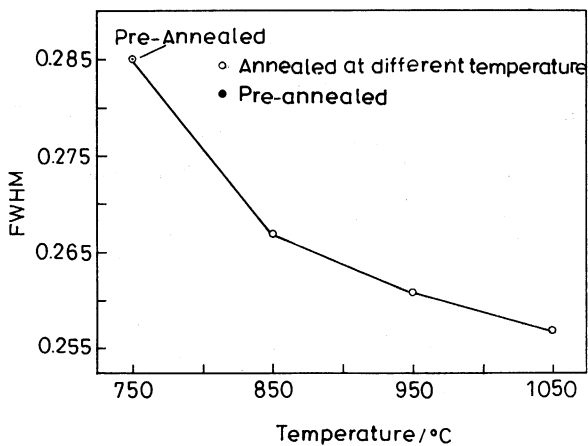


图 4 离子注入样品退火前后的 XRD(002) 面衍射峰半高宽与退火温度的关系

Fig.4 Relationship between FWHM of Mg-implanted p-GaN samples before and after annealing and annealing temperatures (Implantation dose $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)

随着退火温度的提高, GaN 峰的半高宽逐渐减小 (图 4). 可见, 退火温度越高, 晶体质量恢复得越好. 最大的注入剂量是 $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 还未达到完全损伤不可恢复的临界值 [5].

2.2 Mg 离子注入对 p-GaN 光学性质和电学性质的影响

图 5 给出了注入剂量为 $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的样品在不同退火条件下的拉曼谱. 可以看出, 随着快速退火温度的升高, 波数为 300 cm^{-1} 的峰强度逐渐减弱, 在 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后已变得很弱, 在 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后完全消失, 表明与该峰对应的缺陷已基本消除. 对于波数为 360 cm^{-1} 的峰, 随着退火温度由 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 升到 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其强度反而增大, 而当退火温度升高到 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 明显减弱, 在 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后完全消失. 在这个过程中, GaN 主峰逐渐增强, 半峰宽逐渐变小, 表明晶体中的缺陷在减少, 晶体质量不断提高.

未退火时, 注入剂量大于 10^{14} cm^{-2} 的 p-GaN 样品在 300 cm^{-1} 波数附近出现一个新峰, 随着剂量的增大, 这个峰的强度逐渐增大. 同时, 波数为 $567 \text{ cm}^{-1} (E_2)$, 和 $732.4 \text{ cm}^{-1} (A_1(\text{LO}))$ 的峰逐渐减弱, 半宽逐渐增大. 这表明, 注入剂量越大, 所产生的晶体损伤越大. 注入样品在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, 波数为 300 cm^{-1} 的峰明显减弱, 但是与此同时, 注入剂量大于 10^{14} cm^{-2} 的样品在 360 cm^{-1} 波数处都出现一个新的尖峰. 图 6 表明, 只有注入剂量高于 10^{14} cm^{-2}

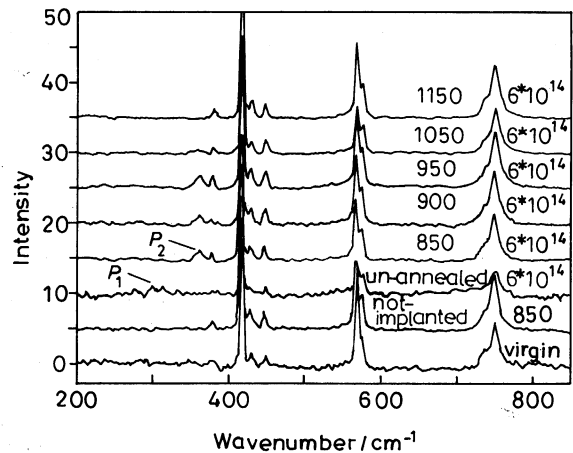


图 5 Mg 离子注入样品在不同温度退火后的拉曼谱 (注入剂量 $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), 最下面 2 个谱是未注入样品未退火和未注入样品在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 20 min 的

Fig.5 Raman spectra of the implanted sample annealed at different temperatures (dose $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) The two bottom spectra are the as grown sample and the un-implanted sample annealed at $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 20 min

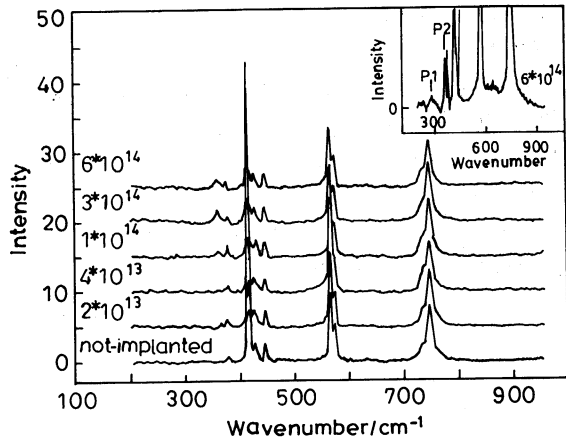


图 6 注入剂量不同的 Mg 离子注入样品在 850 °C 退火后的拉曼谱 (插图是注入剂量为 $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 样品拉曼谱的局部放大)

Fig.6 Raman spectra of GaN samples with different implantation doses annealed at 850 °C (The insert is the local amplification of Raman spectra of the implanted sample with the dose of $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)

的样品才在退火后出现 360 cm^{-1} 的峰。

W.Limmer^[7] 等和 M.Katsikini^[8] 等用 Ca^+ , P^+ , C^+ , Si^+ , O^+ , N^+ 注入后都观察到在 300 cm^{-1} 出现的小峰, 说明这个峰与注入离子的种类无关. RBS、XRD 和拉曼散射的结果都表明, 当注入剂量大于 10^{14} cm^{-2} 时离子注入产生高密度的缺陷甚至部分区域的无序. 这些缺陷或无序破坏了波矢的动量守恒和拉曼散射过程中的选择定则, 从而使整个布里渊区的声子都是可观测的, 这就是位错激活拉曼散射. Siegle^[9] 等计算了六方 GaN 的声子分布曲线, 发现 300 cm^{-1} 附近的峰是接近布里渊区边界的最高声学声子支. 由此可以判断, 这个 300 cm^{-1} 峰对应注入引起的缺陷和晶格无序所产生的布里渊区边界的最高声学声子支的振动模式, 其强度退火后迅速减弱。

M.Katsikini^[8] 等注入 Mg 离子后没有观察到 360 cm^{-1} 的峰, L.S.Wang^[10] 等注入 Mg 离子后观测到这个峰在 900 °C 退火后增强, 在 1150 °C 退火后减弱但没有完全消失. 本文的结果是, 离子注入样品退火前未观测到这个峰, 850 °C 退火后这个峰出现, 在 850~900 °C 之间退火, 其强度随着退火温度的升高而提高, 在 1050 °C 退火后其强度开始减弱, 在 1150 °C 退火后消失 (图 5). 因为 GaN 在 $300 \sim 530 \text{ cm}^{-1}$ 波数有一个声学声子支和光学声子支之间的禁带, 所以 360 cm^{-1} 波数的峰不是由位错激活拉曼散射模

式 (DASR) 引起的. 因为注入其它离子如 Ca^+ , P^+ , C^+ , Si^+ , Ar^+ , N^+ 等也出现 360 cm^{-1} 的峰^[8,9], 所以不能认为是退火后 Mg 离子代替 Ga 离子位置产生地新的振动模式. 如果是替位引起的, 不同注入离子替位后有效质量不同, 振动频率也不同. 这个峰的强度与退火温度的关系, 表明它来自与复合空位或位错有关的局域振动模式. 在 850 °C 退火后, 这种复合空位结构大量产生, 到 900 °C 时达到最强. 这个过程中, 其他缺陷大量减少导致 300 cm^{-1} 的峰逐渐减弱. 当退火温度达到 1050 °C 时, 这种复合空位减少了, 360 cm^{-1} 波数的峰变微弱, 在 1150 °C 退火后基本消失. 可见, 在 1150 °C 下退火 30 s, 能在很大程度上消除离子注入引起的损伤。

I-V 测量表明, 注入剂量高于 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时, 样品的电阻已经高得无法用霍尔效应测量其载流子浓度. 随着退火温度的升高, 载流子浓度逐渐升高, 尤其是在 1150 °C 下退火后, 载流子浓度和载流子迁移率大幅度提高, 但是还未恢复到未注入样品的水平. 虽然离子注入引入了更多的受主离子, 但是同时引起了新的缺陷. 这些缺陷对受主起陷阱或补偿作用, 束缚了载流子的运动. 在 1150 °C 退火能消除大部分注入引起的损伤, 晶体质量有了很大程度的恢复, 但还没有完全消除注入引起的损伤。

根据 RBS 的结果, 注入剂量越大, 引起的损伤越大, 晶体质量越差. 拉曼谱表明, 10^{14} cm^{-2} 是注入剂量的临界值. 注入剂量高于这个临界值的样品退火后会与复合空位有关的 360 cm^{-1} 波数的峰. 退火温度升高能够消除更多的损伤, 使晶格逐渐变好, 离子注入样品载流子浓度也会相应提高. 但是如果晶格的损伤太大, 使载流子的浓度低得霍尔测量无法测出, 退火也难以使其恢复. 当退火温度达到 1150 °C 时, 注入剂量较小的样品的载流子浓度在很大程度上得到恢复, 这与从拉曼谱看到 1150 °C 退火后 GaN 主峰变强, 峰值半高宽变小是一致的。

3 结 论

对于 Mg 离子注入的 p-GaN, 随着注入剂量的增大, 晶体的质量变差. 离子注入使 GaN 晶体膨胀, 在 *a* 轴和 *c* 轴晶格常数同时变大. 离子注入后其拉曼谱中在 300 cm^{-1} 波数和 360 cm^{-1} 波数出现的两个新峰分别对应 GaN 布里渊区边界处的最高声学声子支和与复合空位缺陷有关的局域振动模式. 消除这两个不同缺陷引起的峰所需的退火温度不同. 高温快速退火能消除注入引起的损伤. 超过临界剂量的注入所引起的损伤只能部分恢复。

感谢杨志坚老师在样品生长方面的帮助以及曹伟涛、丁志博和王坤同志的部分工作。

参考文献

- 1 S.Nakamura, T.Mukai, M.Senoh, Appl. Phys. Lett., **64**, 1687(1994)
- 2 S.J.Pearton, J.C.Zolper, R.J.Shul, F.Ren, J. Appl. Phys., **86**, 1(1999)
- 3 X.A.Cao, S.J.Pearton, Appl. Phys. Lett., **73**, 942(1998)
- 4 S.O.Kucheyev, J.S.Williams, C.Jagadish, Phys. Rev. B., **64**(3), art. no. 035202(2001)
- 5 C.Ronning, E.P.Carlson, R.F, Physics Reports, **351**, 349(2001)
- 6 C.C.Yu, C.F.Hu, J.Y.Tsai, C.F.Lin, S.C.Wang, J. Appl. Phys., **92**, 1881(2002)
- 7 W.Limmer, W.Ritter, R.Sauer, Appl. Phys. Lett., **72**, 2589(1998)
- 8 M.Katsikini, K.Papagelis, E.C.Paloura, S.Ves, J. Appl. Phys., **94**, 4389(2003)
- 9 H.Siegle, G.Kaczmarczyk, L.Filippidis, A.P.Litvinchuk, A.Hoffmann, C.Thomsen, Phys. Rev. B., **55**, 7000(1997)
- 10 L.S.Wang, S.Tripathy, W.H.Sun, S.J.Chua, J. Raman Spectroscopy, **35**, 73(2004)