

p 型 GaN 的掺杂研究

金瑞琴 朱建军 赵德刚 刘建平 张纪才 杨 辉

(中国科学院半导体研究所 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用正交实验设计方法设计 p 型 GaN 的生长,通过较少的实验,优化了影响 p 型 GaN 性质的三个生长参数:Mg 流量、生长温度和 / 比.过量的 Mg 源流量、过高的生长温度、过大的 / 比都会降低自由空穴浓度.还研究了退火温度对 p 型 GaN 的载流子浓度和光学性质的影响.实验结果表明,700~750 范围为最佳退火温度.

关键词: GaN; 掺杂; 光致发光; 热退火

PACC: 7865 K; 7855; 7865

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)03-0508-05

1 引言

被称为第三代半导体的 GaN 及其系列材料在光电子器件和微电子器件领域都有重要的应用价值. GaN 材料和器件的研究都取得了重大进展,特别是 GaN 高亮度蓝、绿光发光二极管的商品化和长寿命蓝光激光器的研制成功^[1~3],是 GaN 器件取得突破的重要标志.由于 H 原子的钝化作用,p 型 GaN 曾经是制约 GaN 器件发展的一个关键因素,后来由于激活工艺尤其是快速热退火激活技术的发明^[4,5],极大地推动了 GaN 材料和器件的发展.

在众多 p 型杂质中,由于 Mg 杂质的电离能最小(大约为 200meV),在 p 型 GaN 中大多采用 Mg 杂质. GaN-Mg 的生长条件和快速热退火条件对获得高浓度的 p 型 GaN 都是非常重要的.虽然目前对影响 p 型 GaN 性质的诸多生长参数都有各自公认的窗口,但是要获得最优化的生长参数,仍然需要进行大量实验,这增加了实验难度和研究成本.正交实验设计方法是处理多因素试验的一种科学的试验方法,它使用一种规格化的表格——“正交表”合理安排试验.用这种方法只要较少次数的实验便可获得基本上反映全面实验情况的分析资料,有效地提高分析效率与分析质量,日益受到科学工作者的重视,在实践中获得了广泛应用.我国从 20 世纪 60 年代开始应用这一方法,70 年代得到推广,已经取得

了显著效果.本文的目的是优化 Mg 源摩尔数、生长温度和 / 比这三个影响 p 型 GaN 性质的生长参数.当每个生长参数取 3 个实验点时,通常情况下,需要 27 次实验才能获得最佳的生长条件.本文采用正交实验设计法来设计 p 型 GaN 的生长条件,仅需要 9 次实验就能完成对这 3 个生长参数的优化.实验发现,过量的 Mg 杂质反而会降低 p 型 GaN 的空穴浓度.本文还研究了退火温度对 p 型 GaN 质量的影响,实验结果表明,在 750 左右快速热退火能有效激活 Mg 杂质,提高 p 型浓度,而且退火后样品中的 Mg 杂质发光峰明显增强.

2 实验

本实验中,p 型 GaN 样品是以蓝宝石为衬底,采用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)进行材料生长.NH₃,TMGa,Cp₂Mg 分别为 N 源、Ga 源、Mg 源,H₂ 为载气.生长室压力保持在 2.7×10⁴ Pa.材料生长过程如下:首先在蓝宝石衬底上生长一薄层低温 GaN 缓冲层,生长温度为 550 ;然后升高温度至 1000 多度进行 GaN 材料生长,同时通入 Mg 源进行 p 型掺杂.p 型 GaN 的厚度为 1.5μm.采用正交实验设计方法设计 p 型 GaN 的生长条件,优化三个影响 p 型 GaN 性质的生长参数:Mg 源摩尔数、生长温度、/ 比.每个生长参数取三个实验点,Mg 源流速为 0.3,0.8 和 1.2μmol/min;生长温

度为 1000,1020 和 1040 ; / 比为 800,1000 和 1260(固定 TMGa 流速为 33mL/min,通过改变 NH₃ 流速来改变 / 比).共生长了 9 个样品,各个样品的生长参数见表 1.生长后的 p 型 GaN 样品放在 N₂ 气氛中进行快速热退火,退火温度和时间分别为 750 ,25min.

表 1 样品的生长条件和自由空穴浓度

Table 1 Growth parameters and the free hole concentration of p-GaN samples

样品号	生长条件			空穴浓度/ 10 ¹⁶ cm ⁻³
	生长温度/ /	Mg 流量 (μmol · min ⁻¹)	/ 比	
1	1000	0.3	800	5.53
2	1000	0.8	1259	6.11
3	1000	1.0	1000	5.88
4	1020	0.3	1259	8.93
5	1020	0.8	1000	12.3
6	1020	1.0	800	5.58
7	1040	0.3	1000	10.46
8	1040	0.8	800	7.31
9	1040	1.0	1259	7.06

另外,本文还研究了样品 8 在不同退火温度(650~800)条件下 Mg 杂质的激活效率,退火时间均为 25min.

通过霍尔(Hall)测试获得样品的载流子浓度.光致发光谱(PL)的测试,采用波长为 325nm 的 He-Cd 激光器作为激发光源.所有测试都在室温下进行.

3 结果和讨论

p 型 GaN 的实现分为两个部分:GaN Mg 生长和 Mg 杂质激活.要获得高质量的 p 型 GaN 样品,需要研究和优化材料生长和退火条件.在实验中,我们不仅采用正交实验设计方法研究了 Mg 流量、生长温度、 / 比对样品质量的影响,也研究了不同退火温度对样品质量的影响.

首先研究了材料生长过程中 Mg 流量、生长温度、 / 比等生长参数对样品质量的影响.各个样品的自由载流子浓度见表 1.

采用直观分析法对以上的正交实验结果进行总结:对每个参数下所获得的实验结果取平均值,然后就可以得到各个参数对实验结果影响的规律.Mg 流量、生长温度、 / 比对 p 型 GaN 载流子浓度影

响的规律如表 2 所示.

表 2 利用直观分析法,统计得出的不同 Mg 流量、生长温度、 / 比条件下 p 型 GaN 的空穴浓度

Table 2 Free hole concentration of p-GaN samples with different Cp₂Mg flux, growth temperature or / ratio

生长参数		空穴浓度/10 ¹⁶ cm ⁻³	
		实验值总和	平均值
Mg 流量 (μmol · min ⁻¹)	0.3	5.53+8.93+10.46	8.31
	0.8	6.11+12.3+7.31	8.57
	1.0	5.88+5.58+7.06	6.17
生长温度/ /	1000	5.53+6.11+5.88	5.84
	1020	8.93+12.3+5.58	8.94
	1040	10.46+7.31+7.06	8.28
/ 比	800	5.53+5.58+7.31	6.14
	1000	5.88+12.3+10.46	9.55
	1259	6.11+8.93+7.06	7.37

图 1(a)表示 Mg 流量与样品自由空穴浓度的关系.从图上可以看出,当 Mg 流量从 0.3μmol/min 增加到 0.8μmol/min 时,样品的空穴浓度增加;当 Mg 流量进一步增加到 1.0μmol/min 时,样品的空穴浓度反而下降.p 型 GaN 的生长过程中,Mg 原子一般是取代 Ga 位而形成受主(Mg_{Ga}),从而释放出空穴.随着 Mg 流量的增加,受主 Mg_{Ga}的浓度也增加,在同样的激活工艺条件下,有更多的受主释放出空穴,所以样品的空穴浓度增加.另外,由于 GaN 材料中有大量的 N 空位(V_N),有一部分受主会与 N 空位形成络合物(Mg_{Ga}-V_N),并表现出施主特性.当 Mg 流量进一步增加时,过量的 Mg 会与 N 空位形成络合物 Mg_{Ga}-V_N,由于该络合物表现出施主特性,于是就形成了自补偿效应^[6,7],所以过量的 Mg 掺杂反而会导致样品的空穴浓度下降.

图 1(b)表示生长温度与样品空穴浓度的关系.从图上看出,当生长温度从 1000 提高到 1020 时,样品的空穴浓度增加,当生长温度进一步增加到 1040 时,样品的空穴浓度下降.在材料生长中,生长和解吸附是同时存在的两个过程,当生长温度从 1000 提高到 1020 时,生长过程占优势,有更多的 Mg 杂质参与生长,取代 Ga 位而形成受主 Mg_{Ga},从而样品的空穴浓度增加.当温度进一步增加时,由于解吸附作用的增强,N 空位(V_N)的数目增加,于是表现出施主特性的络合物 Mg_{Ga}-V_N的数目也相应的增加,形成了自补偿效应,导致样品的空穴浓度下降.另外,由于温度的升高,有更多的 NH₃ 裂解所

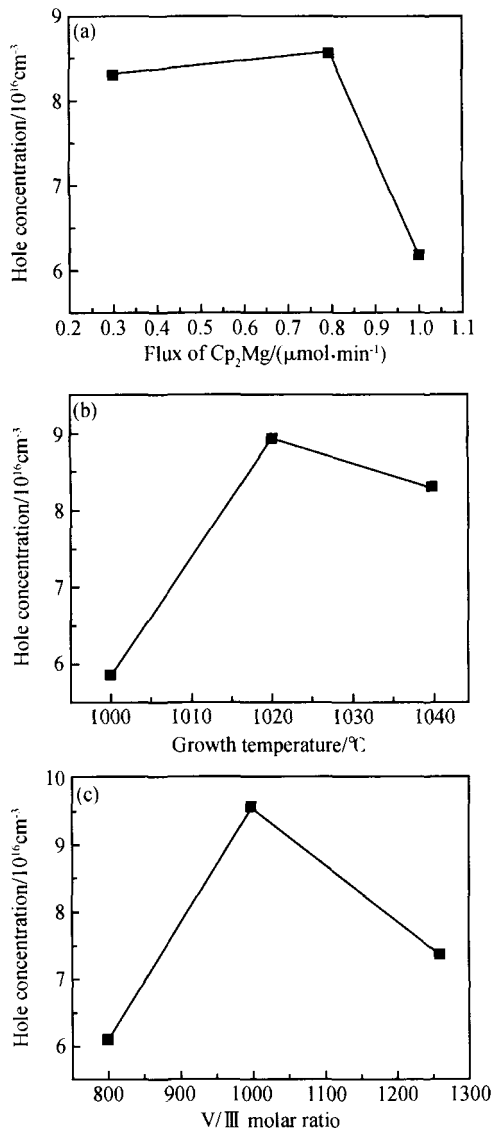


图 1 (a) Mg 流量与样品自由空穴浓度的关系; (b) 生长温度与样品空穴浓度的关系; (c) V/III 比与样品空穴浓度的关系

Fig. 1 (a) Free hole concentration of p-GaN samples versus Cp_2Mg flux; (b) Free hole concentration of p-GaN samples versus growth temperature; (c) Free hole concentration of p-GaN samples versus V/III ratio

产生的 H 原子导致钝化效应的增强,也是样品空穴浓度下降的一个因素。

图 1(c) 表示 V/III 比与样品空穴浓度的关系。在实验过程中,我们固定 Ga 流量,而通过改变 NH_3 流量来改变 V/III 比。由图可见,当 V/III 比从 800 增加到 1000 时,样品的空穴浓度增加,当 V/III 比进一步增加到 1260 时,样品的空穴浓度却下降了。我们知道, MOCVD 系统中存在一定的预反应。当 V/III 比增加时,预反应也增加,导致实际材料生长过程中

Mg/Ga 的比例增加,从而形成浓度更高的受主 Mg_{Ga} ,所以样品的空穴浓度增加。但是 V/III 比进一步增加时,一部分的受主会与 N 空位形成络合物 $\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{N}}$,增强了自补偿效应,从而降低了样品的空穴浓度。

热退火对激活 Mg 杂质、实现 p 型 GaN 至关重要,我们也研究了退火温度对样品质量的影响。图 2 表示退火温度与样品空穴浓度的关系,退火时间都保持为 25min。从图上看,当退火温度从 650 增加到 750 时,样品空穴浓度增加;当退火温度继续增加时,样品的空穴浓度反而下降。对 p 型 GaN 而言,由于 H 原子的钝化作用,需要外界能量打开 Mg-H 键,才能实现 Mg 杂质的激活。提高退火温度能更大程度地激活 Mg 杂质,所以样品的 p 型浓度得到了提高。但是当进一步提高退火温度到 850 左右时,由于 N 空位的数目增加,络合物 $\text{Mg}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{N}}$ 的浓度也随之增加,这种自补偿效应的增强,导致样品的空穴浓度下降。

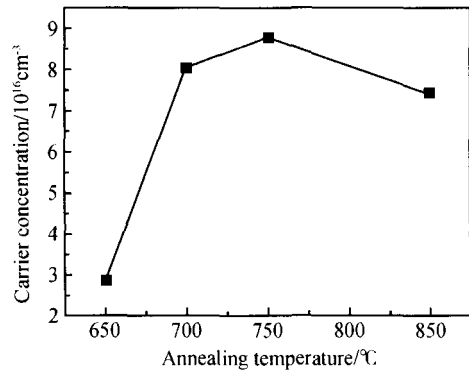


图 2 退火温度与样品空穴浓度的关系

Fig. 2 Free hole concentration of p-GaN samples versus annealing temperature

我们对 GaN-Mg 样品退火前后的光学性质也进行了研究。图 3(a) 为样品 8 退火前和在 650 退火后的光致发光谱。从图上看,样品退火前后有共同的两个发光峰,其峰位分别为 3.43 和 2.8eV。3.43eV 峰是 GaN 的带边发光峰,由于掺杂浓度很高,带边峰的发光强度非常弱,在退火以后,带边峰的发光强度明显增加了。如果不考虑非辐射复合的影响,样品带边发光的跃迁几率与载流子浓度成正比。GaN-Mg 在退火后, Mg 杂质被激活,样品的载流子浓度大大增加,所以退火后带边峰强度增加。另外,退火后改善了晶体质量、减少了非辐射复合中心也是另一个导致带边峰强度增加的因素。

2.8eV 峰是深施主和浅受主对发光^[8,9],施主是络和物 $Mg_{Ga}-V_N$,一般它位于导带下 430meV 处;受主是 Mg_{Ga} ,退火后发光强度也增加了.由于退火激活了 Mg 杂质,空穴浓度增加,从而受主 Mg_{Ga} 从价带捕获到的空穴浓度也增加了,导致该发光峰的强度增加.从图 3(a)中我们还可以看到,退火前样品还有一个峰位位于 3.2eV 的发光峰,在室温下其来源是导带底的自由电子到 Mg 受主的跃迁发光^[8],这个峰在退火后消失了,其机理尚需进一步深入研究.

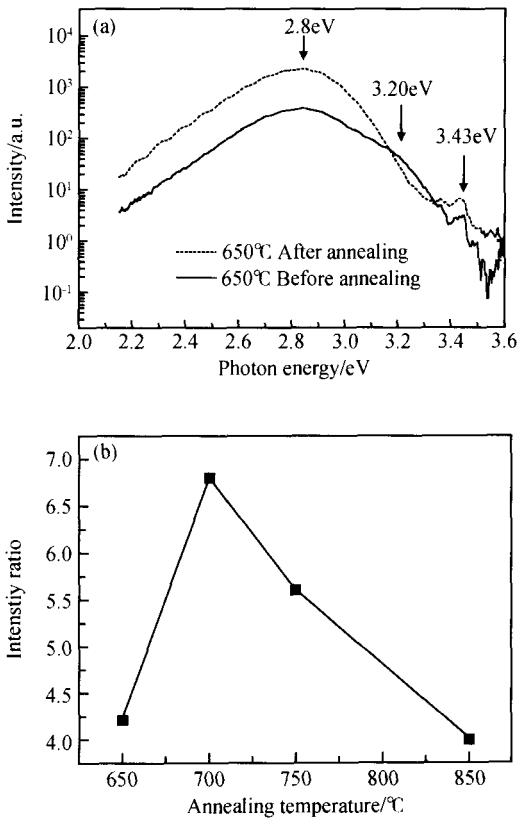


图 3 (a) GaN Mg 样品退火前和在 650 退火后的光致发光谱;(b) 能量位于 2.8eV 的发光峰退火后与退火前的强度之比与退火温度的关系

Fig.3 (a) Photoluminescence spectra before and after annealing for sample 8;(b) Ratio of photoluminescence intensity before and after annealing for the 2.8eV peak versus annealing temperature

图 3(b)是能量位于 2.8eV 的发光峰退火前后的强度之比与退火温度的关系.从图上看在 700 ~ 750 范围内发光强度最强,从另一个侧面表明样品的自由空穴浓度增加了.把霍尔测量结果和光致发光测量结果结合起来考虑,我们认为,700 ~ 750 退火温度最能有效激活 Mg 杂质.

4 结论

本文主要从材料生长和热退火两个方面研究了 p 型 GaN 的掺杂.在材料生长方面,我们采用正交实验设计方法设计样品的生长条件,仅通过 9 次实验就获得了 Mg 流量、生长温度、 / 比这三个生长参数的最优化条件.实验发现,可能由于自补偿的原因,过量的 Mg 源流量、过高的生长温度、过大的 / 比都会降低自由空穴浓度.在热退火方面,我们研究了不同的退火温度对 p 型浓度的影响,同时对样品退火前后的光学性质进行了研究.实验结果表明,退火温度在 700 ~ 750 范围内最能有效激活 Mg 杂质.

参考文献

- [1] Zhang B, Egawa T, Ishikawa H, et al. High-bright InGaN multiple-quantum-well blue light-emitting diodes on Si(111) using AlN/ GaN multilayers with a thin AlN/ AlGaIn buffer layer. Jpn J Appl Phys, 2003, 42 :L226
- [2] Nagahama S, Yanamoto T, Sano M, et al. Wavelength dependence of InGaN laser diode characteristics. Jpn J Appl Phys, 2001, 40 :3075
- [3] Nagahama S, Yanamoto T, Sano M, et al. Characteristics of InGaN laser diodes in the pure blue region. Appl Phys Lett, 2001, 79 :1948
- [4] Nakamura S, Mukai T, Senoh M, et al. Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films. Jpn J Appl Phys, 1992, 31 :L139
- [5] Gelhansen O, Phillips M R, Goldys E M. A method to improve the light emission efficiency of Mg-doped GaN. J Phys D:Appl Phys, 2003, 36 :2976
- [6] Kaufmann U, Schlotter P, Obloh H, et al. Hole conductivity and compensation in epitaxial GaN Mg layers. Phys Rev B, 2000, 62 :10867
- [7] Kim K, Harrison J G. Critical Mg doping on the blue-light emission in p-type GaN thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition. J Vac Sci Technol A, 2003, 21 :134
- [8] Kaufmann U, Kuzer M, Maier M, et al. Nature of the 2.8eV photoluminescence band in Mg doped GaN. Appl Phys Lett, 1998, 72 :1326
- [9] Shahedipour F, Wessels B W. On the origin of the 2.8eV blue emission in p-type GaN Mg: A time-resolved photoluminescence investigation. MRS Internet J Nitride Semicond Res, 2001, 6 :12

Investigations on Mg-Doping of p-GaN

Jin Ruiqin, Zhu Jianjun, Zhao Degang, Liu Jianpin, Zhang Jicai, and Yang Hui

*(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)*

Abstract: The orthogonal-design method is employed to optimize the growth parameters of p-typed GaN, such as the Mg flux, growth temperature, and V/III ratio. It is found that the hole concentration is reduced by excessively high Mg flux, high growth temperature, and great V/III ratio. The influence of the annealing temperature on the hole concentration of p-typed GaN is also studied. The optimum annealing temperature is between 700 and 750 °C.

Key words: GaN; doping; photoluminescence; thermal annealing

PACC: 7865 K; 7855; 7865

Article ID: 0253-4177(2005)03-0508-05