

MOCVD 生长 Mg 掺杂 GaN 的退火研究*

冉军学 王晓亮 胡国新 王军喜 李建平 曾一平 李晋闽

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 用 MOCVD 技术在 50mm 蓝宝石衬底(0001)面上生长了 GaN-Mg 外延膜,对样品进行热退火处理并作了 Hall、双晶 X 射线衍射(DCXR)和室温光致发光谱(PL)测试. Hall 测试结果表明,950 °C 退火后空穴浓度达到 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以上,电阻率降到 $2.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$; (0002)面 DCXR 测试发现样品退火前、后的半峰宽均约为 4° ; 室温 PL 谱中发光峰位于 2.85eV 处,退火后峰的强度比退火前增强了 8 倍以上,表明样品中大量被 H 钝化的受主 Mg 原子在退火后被激活.

关键词: MOCVD; Mg 掺杂; 退火; p-GaN; DCXR; PL 谱

PACC: 6855; 7155; 7855

中图分类号: TN304.2+3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)03-0494-04

1 引言

GaN 作为优良的宽禁带半导体材料在制作光电子器件和微电子器件方面有巨大的潜力,获得性能良好的 p 型 GaN 材料是实现这些器件的关键因素之一. 譬如对于 GaN 基双极型晶体管,提高基区空穴浓度,降低电阻率可大大改善晶体管的电流输出特性、频率特性和基区电极的欧姆接触性能等^[1,2]. 但由于目前 p 型 GaN 发展不成熟,严重制约了此类器件的研究进展. 同时, GaN 基光电子器件如发光二极管和激光二极管的性能也因 p 型掺杂技术的不成熟而受到严重影响^[3,4]. 用 MOCVD 技术生长 p 型 GaN 时,受主 Mg 原子在生长过程中被 H 严重钝化,在 N₂ 气氛下用热退火的方法^[5]可获得空穴浓度均匀的 p 型 GaN. 为了获得性能良好的 p 型 GaN 材料,人们研究了高温退火处理对 GaN 电学性能、发光特性的影响,以及 p 型 GaN 中 Mg-H 复合体的钝化效应、受主激活机理等^[6~11]. 虽然经过适当退火处理后的样品转化成了 p 型样品,但得到的空穴浓度仍然较低,典型值为 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$,比

掺杂浓度低 2~3 个数量级. 因此,研究退火对 GaN-Mg 外延膜空穴浓度、晶体质量和发光性能的影响以得到高质量的 p-GaN 具有重要意义.

本文研究了高温退火对 MOCVD 生长的 Mg 掺杂 GaN 外延膜的电学性质、晶体质量和光学性质的影响,得到了最佳退火条件,获得了空穴浓度为 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 的高质量 p 型 GaN 外延材料,同时,对更好地理解高温退火对 Mg 掺杂 GaN 外延膜的激活规律进行了探讨.

2 实验

采用 MOCVD 技术,在 50mm 蓝宝石衬底(0001)面上外延生长 Mg 掺杂 GaN 薄膜,三甲基镓(TMGa)和蓝氨分别作为 Ga 和 N 源. 二茂镁(Cp₂Mg)作为 p 型掺杂的 Mg 源,载气采用高纯氢气. 生长时首先将衬底加热到 1050 °C,氢气气氛下高温处理一段时间,然后降温到 550 °C 左右生长 GaN 缓冲层,接着再将衬底温度升高到 1050 °C 外延生长非掺杂 GaN 层,生长厚度约 1.5 μm,生长时反应室压力为 $2.7 \times 10^4 \text{Pa}$, V/F 流量比为 1800~2000,

*国家重点基础研究发展规划(批准号:G20000683,2002CB311903),国家高技术研究发展计划(批准号:2002AA305304)和国家自然科学基金(批准号:60136020)资助项目

冉军学 男,1975 年出生,博士研究生,目前从事 GaN 基材料与器件研究.

王晓亮 男,1963 年出生,博士,研究员,博士生导师,主要从事氮化物材料、物理与器件研究.

2004-03-12 收到,2004-06-04 定稿

Mg 掺杂 GaN 材料的生长厚度大约为 0.5 μm.

退火采用 RTP300 型快速退火设备,在 N₂ 气氛下通过卤钨灯产生的光辐射加热样品,退火时以金属 Mo 片作为加热热源衬托,将蓝宝石片放于 Mo 片上,样品外延层面朝下扣于蓝宝石片上,用热电偶测温,并经过校准,温度波动范围小于 ±5. 在 650 ~ 1100 的温度范围内,采用不同温度分别对样品进行退火处理,退火时间为 4min. 退火后采用 Van der Paul 方法对样品进行 Hall 测试,用 DCXRD 对样品的晶体质量进行评价,用激发波长 325nm 的 He-Cd 激光器进行光致发光谱测试.

3 结果与讨论

图 1 是退火温度与 Mg 掺杂 GaN 样品的电学特性的关系曲线. 样品在退火前电阻率非常大,室温下用 Hall 法无法测量出具体数值,较低温度退火后电阻率迅速降低,从图 1 可看出,退火温度在 700

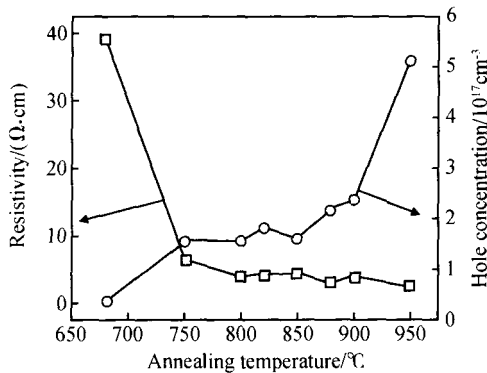


图 1 MOCVD 生长的 GaN Mg 样品空穴浓度、电阻率与退火温度的关系曲线

Fig. 1 Variation of hole concentration and resistivity of the MOCVD-grown GaN Mg samples as function of annealing temperature

以下时电阻率在 30 Ω·cm 以上,在 750 °C 以上退火,电阻率下降速度趋缓,950 °C 时电阻率降到 2.5 Ω·cm. 经较低温度退火后,样品导电类型变为 p 型,只是空穴浓度较低;在 750 °C 以上温度退火后,空穴浓度可达到 10¹⁷ cm⁻³ 以上,并随退火温度的升高而增大;在 950 °C 退火后,其空穴浓度可高达 5 × 10¹⁷ cm⁻³ 以上. 我们曾在 1000 °C 以上对样品进行退火处理,发现其空穴浓度极不稳定,甚至导电类型重新变为 n 型. 这是由于在高温下氮原子扩散逸出,留下大量作为施主性质的氮空位补偿了 Mg 受主而改变导

电类型;同时高温退火时因温度场容易波动而造成空穴浓度不稳定,因此退火温度不宜太高.

MOCVD 工艺生长 Mg 掺杂 GaN 外延层时,作为载气的 H₂ 以及反应物 NH₃ 和有机源分解出的 H 与 Mg 结合成 Mg-H 复合体而钝化了 GaN 外延层中的 Mg 受主,因此原生 GaN 外延膜的电阻率非常大. 经高温退火或电子束轰击可以打开 Mg-H 键,使受主 Mg 激活. 据报道在 Mg 掺杂 GaN 中 Mg 与 H 可以产生多种形式的复合体,有 Mg-H 直接成键,间隙式 Mg_i 复合体 H-Mg-H, 替位式 Mg_{Ga} 复合体 Mg_{Ga}-N-H, Mg_{Ga}-N-Ga_i-H₂ 和 Mg_{Ga}-N-Mg_i-H 等形式^[12]. 目前,这些复合体还没有完全被实验证实,而且可能还存在其他形式的复合体,有待进一步深入地研究. 经合适的退火处理后,这些 Mg-H 复合体分解,受主 Mg 被激活,因此空穴浓度大大提高.

图 2 是样品退火前后 GaN (0002) 面 X 射线双晶衍射摇摆曲线,退火前后样品的半峰宽 (FWHM) 基本没有变化,约为 4. Mg 原子一般作为替位原子替换 Ga 原子,由于 Mg 原子比 Ga 原子小很多,因此 Mg 浓度增大,缺陷密度将相应增大,在掺杂浓度较高和经过高温退火处理后样品的 FWHM 仍较小,说明生长的 GaN Mg 外延膜具有较好的晶体质量,并且退火后晶体质量基本不变.

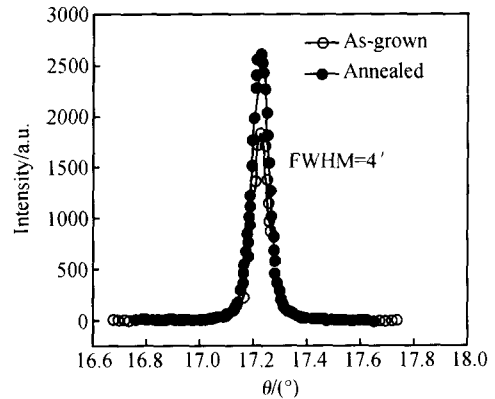


图 2 MOCVD 生长的 GaN Mg 样品在 950 °C 退火前后的 DCXRD 谱

Fig. 2 DCXRD spectra of MOCVD-grown GaN Mg samples

图 3 是样品 950 °C 退火前后的室温 PL 谱,从图中可看出退火前后样品的发光峰位基本没有变化,都在 2.85eV 左右,但是峰强度发生了很大的变化,退火后的发光强度是退火前的 8 倍多. 增强的原因

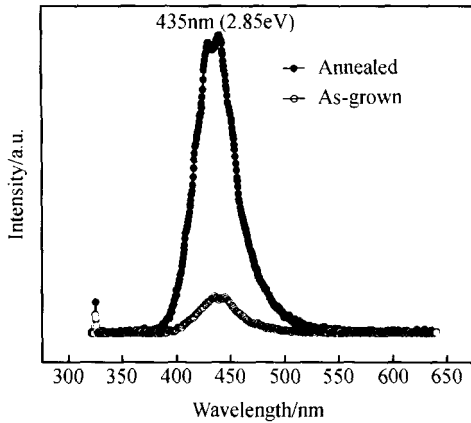


图 3 MOCVD 生长的 GaN:Mg 样品在 950 °C 退火前后的室温 PL 谱

Fig. 3 Room temperature PL spectra of GaN:Mg samples grown by MOCVD

是由于退火打破了 Mg-H 复合体,很大程度上消除了 H 对受主的钝化作用,使大量的受主 Mg 激活.由浅施主能级到 Mg 形成的深受主能级的跃迁或者深施主能级到 Mg_{Ca} 受主能级间的跃迁都可以形成 2.85eV 发光峰,但实验证实,激活的 Mg 作为 Ga 的替位原子形成单受主能级,而不是多能级,因此 2.85eV 峰是由于深施主能级 (DD) 到 Mg_{Ca} 受主能级间的跃迁^[13,14],即施主-受主对 (DAP) 跃迁.当背景电子浓度 $n < 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时, GaN 中的施主主要来源于 V_N ; 当 $n > 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时,施主主要来源于其他缺陷^[15].因此,对于本实验中 $n < 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的样品,深施主可能是由氮空位 V_N , V_N -H 复合体或 V_N -Mg 复合体产生的; 2.85eV 峰形成机理如图 4 所示.实验中样品 Mg 掺杂浓度很高,室温 PL 谱中没有出现 3.2 ~ 3.3eV 的紫外发光峰 (UVL) 和 3.4eV 附近的带边峰,也没有发现在 GaN 中通常出

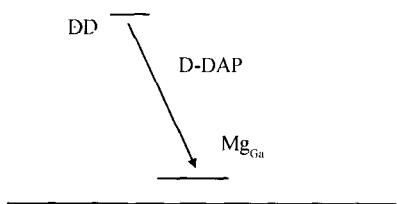


图 4 Mg 掺杂 GaN 样品施主、受主对跃迁峰形成机理能带示意图

Fig. 4 Schematic energy band diagram to illustrate the DAP peak observed in Mg-doped GaN. DD indicates the deep donor state

现的黄光带.

4 结论

用 MOCVD 技术在蓝宝石衬底上生长了 GaN:Mg 外延膜,经 950 °C 退火处理后,外延膜转化为 p 型,空穴浓度为 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,电阻率为 $2.5 \Omega \cdot \text{cm}$.样品退火前后 (0002) 衍射峰的 DCXRD 摇摆曲线的半峰宽没有变化,约为 4°.退火前后室温 PL 谱的发光峰位基本没有变化,约在 2.85eV 左右,属于施主受主对 (DAP) 跃迁; PL 谱的峰强在退火后增强了 8 倍以上.上述结果表明,合适的后续退火处理可以使 GaN:Mg 外延膜中的受主 Mg 原子大量激活,得到质量较好的 p 型 GaN 材料.

参考文献

- [1] Han J, Baca A G, Shul R J, et al. Growth and fabrication of GaN/AlGaIn heterojunction bipolar transistor. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(18): 2702
- [2] Ren F, Han J, Hickman R, et al. GaN/AlGaIn HBT fabrication. *Solid State Electron*, 2000, 44: 239
- [3] Sheu J K, Chi G C, Jou M J. Low-operation voltage of InGaIn/GaN light-emitting diodes by using a Mg-doped $Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ /GaN superlattice. *IEEE Electron Device Lett*, 2001, 22(4): 161
- [4] Jeon S R, Song Y H, Jang H J, et al. Lateral current spreading in GaN-based light-emitting diodes utilizing tunnel contact junctions. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(21): 3265
- [5] 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
- [6] Götz W, Johnson N M, Walker J, et al. Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(5): 667
- [7] Sheu J K, Su Y K, Chi G C, et al. Photoluminescence spectroscopy of Mg-doped GaN. *J Appl Phys*, 1998, 84(8): 4590
- [8] Seghier D, Gislason H P. Electrical characterization of Mg-related energy levels and the compensation mechanism in GaN:Mg. *J Appl Phys*, 2000, 88(11): 6483
- [9] Xie Shiyong, Zheng Youdou, Chen Peng, et al. Photoluminescence of Mg-implanted GaN. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(2): 149 (in Chinese) [谢世勇, 郑有焘, 陈鹏, 等. 氮化镓注镁 (Mg:GaIn) 的光致发光. *半导体学报*, 2002, 23(2): 149]
- [10] Neugebauer J, Van de Walle C G. Role of hydrogen in doping of GaN. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(13): 1829
- [11] Kumakura K, Makimoto T, Kobayashi N. Mg-acceptor activa-

- tion mechanism and transport characteristics in p-type InGa_N grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *J Appl Phys*, 2003, 93(6):3370
- [12] Reboredo F A, Pantelides S T. Novel defect complexes and their role in the p-type doping of GaN. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(9):1889
- [13] Kaufmann U, Kunzer M, Maier M, et al. Nature of the 2.8eV photoluminescence band in Mg doped GaN. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(11):1326
- [14] Kang T W, Park S H, Song H, et al. Mechanism of donor-acceptor pair recombination in Mg-doped GaN epilayers grown on sapphire substrates. *J Appl Phys*, 1998, 84(4):2084
- [15] Zhan 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. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(23):3376

Study on MOCVD-Grown Mg-Doped GaN by Annealing Treatment *

Ran Junxue, Wang Xiaoliang, Hu Guoxin, Wang Junxi, Li Jianping, Zeng Yiping, and Li Jinmin

(*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

Abstract: Mg-doped GaN epilayers are grown on 50mm basal plane sapphire substrates by metalorganic chemical vapor deposition. Thermal annealing treatments are carried out on the samples and Hall, double crystal X-ray diffraction, and photoluminescence (PL) spectroscopy measurements are performed on the as-grown and annealed samples, respectively. The Hall measurements show that after annealing at 950 °C, the sample has a hole concentration of $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and a resistivity of $2.5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. The X-ray (0002) diffraction measurement shows that the as-grown and annealed samples have the same full width at half maximum of 4 arcmin. A dominant PL peak around 2.85eV is observed at room temperature PL spectra both on the as-grown and the annealed samples, and the intensity of this PL peak of the annealed samples is eight times stronger than that of the as-grown ones. It can be concluded that large numbers of Mg atoms passivated by H atoms in the as-grown GaN epilayers are electrically activated by the annealing treatment.

Key words: MOCVD; Mg-doping; annealing; p-GaN; DCXRD; PL spectra

PACC: 6855; 7155; 7855

Article ID: 0253-4177(2005)03-0494-04

* Project supported by State Key Development Program for Basic Research of China (Nos. G20000683, 2002CB311903), National High Technology Research and Development Program of China (No. 2002AA305304), and National Natural Science Foundation of China (No. 60136020)

Ran Junxue male, was born in 1975, PhD candidate. His research interests focus on GaN materials and related devices.

Wang Xiaoliang male, was born in 1963, PhD professor. His research interests focus on nitride materials, physics and related devices.

Received 12 March 2004, revised manuscript received 4 June 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics