

不同 Mg 掺杂浓度的 GaN 材料的光致发光*

周晓滢 郭文平 胡 卉 孙长征 罗 毅

(清华大学电子工程系 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 研究了用低压金属有机物化学沉积方法生长得到的具有不同 Mg 掺杂浓度的 GaN 样品薄膜, 经不同温度退火处理后的发光特性。实验发现随着退火温度的升高, 不同掺杂浓度的 Mg : GaN 材料的光致发光谱蓝带峰能量相差变小, 经 850°C 退火后蓝带集中在 2.92eV 附近。利用 Mg : GaN 材料内部补偿模型对此现象进行了分析, 同时认为对于掺杂浓度较高的样品, 850°C 为最佳的退火温度。

关键词: p 型掺杂; GaN; 光致发光; 退火; 补偿; 势能波动

PACC: 7855; 6855; 7280

中图分类号: TN 304.2⁺ 3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)11-1168-05

1 引言

GaN 是一种直接带隙的半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.4eV。GaN 材料是制备蓝光和紫外波段半导体发光器件的理想材料, 在短波长光电器件、高温器件和大功率器件以及光存储、光探测等方面有着广阔的应用前景。近几年来, 国内外对其材料特性的研究一直是一大热点。为了制备高质量的 GaN 基材料的器件, 高质量 p 型掺杂 GaN 材料的生长是一个关键技术。Mg 是目前广泛采用的 p 型杂质, 但由于 Mg 与 Ga 相比具有较大的共价半径, 并且 Mg 是深受主^[1], 同时由于生长过程中氨气分解产生的氢会与 Mg 结合, 形成 Mg-H_x 复合体, 从而导致 Mg 受主的活性钝化, 因此直接生长的 Mg : GaN 一般为 n 型或弱 p 型^[2]。90 年代初期, 中村小组采用在 N₂ 气氛中退火的方法, 使 Mg-H_x 复合体分解从而激活 Mg^[3], 这是获得高质量 p 型掺杂 GaN 材料的重要技术突破。

在 GaN 材料的研究中, 光致发光(photoluminescence, PL)技术作为对材料的发光过程和晶体质

量进行测量的一种有效评测手段而得到广泛应用。p 型 GaN 材料的光致发光谱对于研究它的物理特性, 提供获得高质量 p 型掺杂的 GaN 材料的解决途径具有重要的意义。PL 谱与 Mg 掺杂浓度、晶体质量、生长和退火条件等因素有关。当 Mg 掺杂浓度较高时, PL 谱峰位于 2.85eV 附近, 即所谓的蓝带。它是较高浓度 Mg 掺杂 GaN 材料特有的光致发光谱, 目前对它的发光机理和物理特性还有许多不同的解释^[4~6]。

对 Mg : GaN 材料光致发光谱线的研究主要集中在对不同掺杂浓度样品在同一温度下退火后的特性比较^[7,8], 而对不同掺杂浓度样品经不同温度退火后光致发光谱的系统研究还未见报导。本文首先对不同 Mg 掺杂浓度、经过不同温度退火的 GaN 样品薄膜的低温光致发光谱线进行了测量, 然后利用 Mg : GaN 材料内部补偿模型对测量得到的光致发光谱进行了分析。根据光致发光以及 Hall 测量的实验结果, 我们提出可以利用 PL 谱蓝带峰值的移动确定 Mg : GaN 材料的最佳退火温度。对于掺杂浓度较高的样品, 退火温度的最佳值为 850°C。

* 国家高技术研究发展计划资助项目(批准号: 2002AA31119Z)

周晓滢 女, 1979 年出生, 硕士研究生, 主要从事 GaN 材料的特性研究。

郭文平 男, 1976 年出生, 博士研究生, 主要从事 GaN 材料的生长和特性研究。

胡 卉 男, 1972 年出生, 博士后, 主要从事 GaN 材料的生长和特性研究。

2002-07-04 收到, 2002-09-10 定稿

©2002 中国电子学会

2 实验

本文中所有的样品均采用 Aixtron HT 2000 低压金属有机化合物气相外延(LP-MOVPE)设备进行外延生长, 其中 Ga、N 和 Mg 源分别为三甲基镓(TMGa)、氨气(NH₃)和二茂镁(Cp₂Mg)。

在外延生长过程中, 首先于 510℃下在(0001)蓝宝石衬底上沉积 25nm 左右的 GaN 缓冲层。之后, 将温度升高到 1040℃生长 500nm 的非掺杂 GaN 层。在此阶段, 采用氢气用做载气, 反应室压强为 2×10^4 Pa。然后降温到 920℃生长 1μm 的 Mg 掺杂 GaN 层, 生长压力仍为 2×10^4 Pa。所有样品均在相同 TMGa 流量下生长, 只改变 Cp₂Mg 的流量。样品 S1~S3 的 Cp₂Mg 与 TMGa 的流量比 Cp₂Mg/(Cp₂Mg + TMGa) 分别为: 0.38%、0.45%、0.6%。这三种样品中 Mg 掺杂的浓度都比较大。三种浓度的样品分别在 N₂ 气氛下进行 750℃至 900℃不同温度的退火, 退火时间均为 30min。

进行光致发光测量时, 采用波长为 325nm 的 He-Cd 激光器作为激发源, 并利用光栅单色仪对激发的荧光进行分光, 由光电倍增管接收后, 通过计算机采样收集数据。样品利用一套氦气循环制冷系统制冷, 可控制样品温度在 9~325K 的范围内变化。

3 Mg 掺杂 GaN 材料的蓝带发光机理和补偿效应

由于 Mg 为深受主杂质, 常温下其热激发效率很低, 只有 10⁻²左右。同时, 由于在生长过程中, TMGa 等有机金属源和 NH₃ 生成的 H 与 Mg 结合形成 Mg-H_x 络合物, 进一步钝化了受主, 导致通常情况下 Mg 掺杂 GaN 呈现出弱 p 型甚至 n 型特性。

对于浓度较高的 Mg:GaN 材料, 2.85eV 附近存在具有较强发光的蓝带谱峰。图 1 是 S2 样品经过 850℃退火后在低温下的光致发光谱线, 其中 2.92eV 处的蓝带占据了整个光致发光谱线主导地位, 而旁边的小峰为干涉峰。蓝带的发光机理一直是人们关注的焦点之一, 很多研究人员提出了自己的观点。其中, Kaufmann^[5]提出的施主受主对(DAP)复合峰的观点近两年来被很多人所接受。通过改变激光激励强度, 蓝带表现出明显的 DAP 峰特性, 由此 Kaufmann 认为, 蓝带是由独立的受主(Mg_{Ga})和

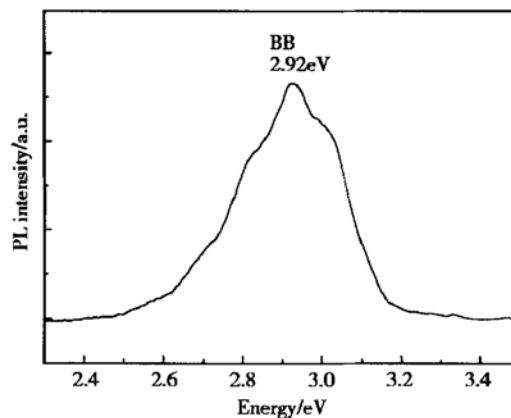


图 1 S2 样品经 850℃退火后在 10K 时光致发光谱线

Fig. 1 PL spectrum measured at 10K of sample S2 annealed at 850°C

离导带底 430meV 的深施主能级复合所产生的, 其中深施主能级是指受主 Mg_{Ga} 和临近的氮空位 V_N 或其它杂质能级通过补偿形成的相应的复合体——Mg_{Ga}V_N。氮空位 V_N 是 MOVPE 生长过程中高氮气平衡蒸气压下产生的缺陷, 在 1000℃左右的生长温度下 V_N 浓度很大^[5]。

另一方面, 掺杂浓度较高的 Mg:GaN 材料存在比较严重的补偿效应, 会导致材料内部局部区域较强的势能波动^[9]。Shklovskii 和 Efros 于 1984 年提出势能波动(potential fluctuation)的概念^[10]。在补偿较大的半导体材料中, 势能波动是由很多在材料内随机分布的离化施主受主对所形成的电场导致的。这种波动的幅度和样品的补偿度有关。随着补偿效应的增大, 势能波动的幅度随之增大。在激光激励下, 材料中的光生载流子首先驰豫到势能波动的低能量处, 因此势能波动幅度越大, DAP 复合峰能量越低, 即蓝带越向低能量方向移动。当激励强度增大时, 势能波动将被越来越多的光生载流子屏蔽掉, 造成蓝带的蓝移^[9,11]。

虽然较高浓度掺杂的 Mg:GaN 材料有补偿效应, 但是具体的补偿机理现在并不是很清楚。近期有研究认为, Mg:GaN 材料自身的 V_N 或者是复合体 Mg_{Ga}V_N 是产生补偿效应的施主^[12], 而且模拟分析表明, Mg_{Ga}V_N 复合体有着更好的拟合效果, 因此在本文中采用这种模型。

4 结果与分析

图 2 为 S1、S2、S3 一系列样品在经过不同温度

(750°C , 800°C , 850°C) 退火以后(其中横轴的 0 表示没有经过退火) 蓝带的峰值变化图. 由图我们可以注意到以下一系列现象:

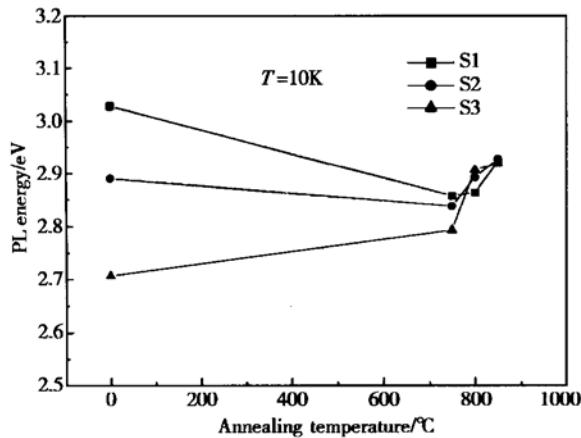


图 2 不同掺杂浓度的 $\text{Mg} : \text{GaN}$ 样品在不同退火温度下的蓝带发光峰值变化图

Fig. 2 Peak energy of the BB line as a function of annealing temperature for samples with different Mg concentration

(1) 在没有退火的情况下, 随着掺杂浓度的增大, 蓝带明显红移.

(2) 750°C 退火后, 随着掺杂浓度的增大蓝带仍然红移, 但是能量差变小. 同时, 在 750°C 退火后, 样品 S1 和 S2 的蓝带峰值相对于未退火时发生红移, 而样品 S3 则出现蓝移.

(3) 800°C 退火后, 随着掺杂浓度增大, 蓝带蓝移, 不同样品蓝带的能量差继续变小, 且 S3 样品蓝带能量最高.

(4) 850°C 退火后, 不同掺杂浓度的样品的蓝带都聚集在 2.92eV 处.

对于以上一系列现象, 除了 750°C 退火后随掺杂浓度增大蓝带红移^[9] 以及 750°C 退火后 S1、S2 样品与未退火时相比蓝带红移的现象^[13] 曾有文献报道以外, 其他现象尚未见文献报道.

我们同时还利用基于 Van der Pauw 方法的 BIO-RAD 霍尔测试系统测量了不同掺杂浓度的 $\text{Mg} : \text{GaN}$ 样品的空穴浓度. 由图 3 可以看出, 随着 Mg 掺杂浓度的提高, 空穴载流子浓度先增加, 达到最高值后开始下降, 这一结果说明在较高掺杂水平下存在着明显的补偿效应. 所以我们将利用 $\text{Mg} : \text{GaN}$ 的补偿效应和势能波动来解释图 2 中的实验现象.

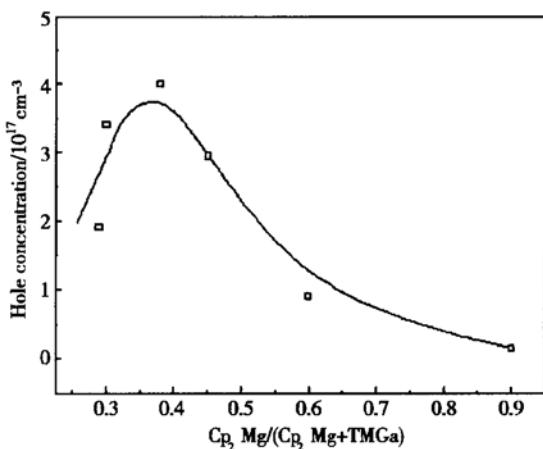


图 3 不同掺杂浓度的 $\text{Mg} : \text{GaN}$ 样品 850°C 退火后空穴载流子浓度

Fig. 3 Hole concentrations in samples with different Mg concentration annealed at 850°C

对于未退火的 $\text{Mg} : \text{GaN}$ 样品, 通常呈 n 型或者弱 p 型, 我们的样品是弱 p 型的. 由于未经退火的样品中大部分 Mg 与 H 形成络合物, 因此处于激活状态的 Mg 很少. 同时, Mg 与其邻近的 V_N 很容易因补偿效应而形成复合施主, 所以很大一部分激活的 Mg 与 V_N 形成了复合施主, 而作为受主的 Mg 浓度很小. 因此, 随着掺杂浓度的增大, 复合施主浓度的增大占主导地位, 造成材料的补偿度(N_D/N_A) 增大, 势能波动幅度随之增大, 引起蓝带红移.

当经过 750°C 退火后, $\text{Mg}-\text{H}_x$ 络合物在一定程度上被分解. 对于掺杂浓度相对较低的样品 S1 与 S2, 被激活的 Mg 数量仍低于 V_N 的数量, 因此大部分激活的 Mg 还是与 V_N 结合, 与未退火样品相比其补偿度增大, 导致了蓝带红移. 文献[13] 曾对类似的现象进行过报道, 但是没能给出明晰的解释. 对于掺杂浓度较大的样品 S3, 退火后 $\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{V}_N$ 复合施主数目发生饱和, 而激活的 Mg 浓度增加使得受主浓度增大, 补偿度减小, 从而造成蓝带的蓝移. 但是对于样品 S1 与 S2, S3 中的 $\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{V}_N$ 复合施主较多, 补偿度仍然较大, 所以其蓝带较之 S1 与 S2 仍处于低能位置, 但三个样品的蓝带峰值能量差变小, 即补偿度之间差别减小.

800°C 退火以后, 样品中被激活的 Mg 数量更多, 三种样品中 $\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{V}_N$ 的数目均达到饱和. 因此, 随着掺杂浓度增大, 补偿度减小, 蓝带蓝移, 而且样品 S3 的蓝带峰值最高.

由图 2 的实验结果可以看出, 随着退火温度上

升,不同掺杂浓度样品的蓝带能量之间的差值减小,直到 850℃退火后三种样品的蓝带都集中在 2.92eV。说明随着被激活的 Mg 原子的不断增多,不同掺杂浓度的 Mg:GaN 材料的补偿度差别逐渐减小。同时,同过 Hall 测量,三种掺杂浓度的样品在 850℃退火后的空穴浓度相比于其他温度退火后的空穴浓度都高,因此,我们认为对于掺杂浓度比较高的样品来说,850℃是效果最佳的退火温度。

此外,我们还测量了三个样品经 900℃退火后的光致发光谱,如图 4 所示。由于该退火条件温度过高,材料的晶格结构在很大程度上受到破坏,导致蓝带展宽并发生分裂,同时光谱强度急剧变小。根据以上实验结果,可以利用低温光致发光谱蓝带峰的移动来确定最佳退火条件。在我们的实验中,850℃退火后不同样品的蓝带聚集在同一能量,此时样品的空穴浓度达到较高的水平。因此,我们认为对于掺杂浓度比较高的样品,850℃为较好的退火温度。

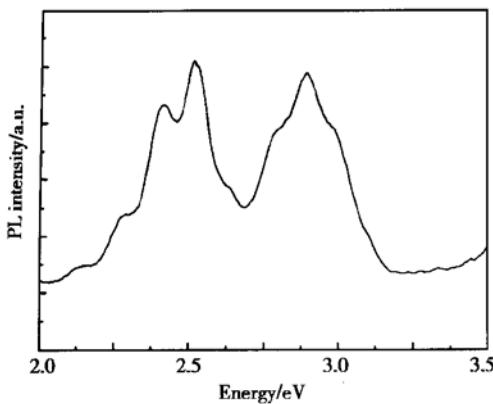


图 4 S1 样品经 900℃退火后在 10K 时光致发光谱

Fig. 4 PL spectrum measured at 10K of sample S1 annealed at 900°C

5 结论

本文对 LP-MOVPE 方法生长出的不同 Mg 掺杂浓度的 GaN 样品经过不同温度退火后的发光特性进行了研究。蓝带是掺杂浓度比较高的 Mg:GaN 材料光致发光谱的主峰。实验结果表明:未经退火的 Mg:GaN 样品,随着掺杂浓度的增加,蓝带峰向低能量方向移动,能量相差较大。随着退火温度的升高,不同掺杂浓度的 Mg:GaN 材料的蓝带峰能量差变小,直到 850℃退火后不同掺杂浓度的样品的蓝带均集中在 2.92eV。我们利用 Mg:GaN 材

料内部补偿模型和势能波动模型对这些现象进行了解释,并指出 $Mg_{Ga}V_N$ 复合体是导致 Mg:GaN 材料补偿效应的施主。同时, Hall 测量的结果表明,经过 850℃退火的三种不同掺杂浓度的样品的空穴浓度都较高。我们的研究表明,可以利用低温光致发光谱线来帮助确定最佳退火温度。对于我们的重掺杂样品,850℃退火可以获得良好的效果。

参考文献

- [1] Bernard Gil. Group III nitride semiconductor compounds: physics and applications. Oxford: Clarendon Press, 1998
- [2] Van Vechten J A, Zook J D, Horning R D, et al. Defeating compensation in wide gap semiconductors by growing in H that is removed by low temperature de-ionizing radiation. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31(11): 3662
- [3] Akasaki I, Amano H, Kito M, et al. Photoluminescence of Mg-doped p-type GaN and electroluminescence of GaN p-n junction LED. *J Lumin*, 1991, 48/49: 666
- [4] 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, 郑有焯, 陈鹏, 等. 氮化镓注镁(Mg:GaN)的光致发光. 半导体学报, 2002, 23(2): 149]
- [5] 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
- [6] Myoung J M, Shim K H, Kim C, et al. Optical characteristics of p-type GaN films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(18): 2722
- [7] Wang L S, Fong W K, Surya C, et al. Photoluminescence of rapid-thermal annealed Mg-doped GaN films. *Solid-State Electron*, 2001, 45: 1153
- [8] Guha S, Keller R C, Yang V, et al. Comparative optical studies of p-type and unintentionally doped GaN: the influence of annealing. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(1): 58
- [9] Eekey L, Von Gfug U, Holst J, et al. Compensation effects in Mg-doped GaN epilayers. *J Cryst Growth*, 1998, 189/190: 523
- [10] Shklovskii B I, Efros A L. Electronic properties of doped semiconductors. Berlin: Springer, 1984: 52ff
- [11] Heitz R, Moll E, Kutzer V, et al. Influence of compensation on the luminescence of nitrogen-doped ZnSe epilayers grown by MOVPE. *J Cryst Growth*, 1996, 159: 307
- [12] Kaufmann U, Schlotter P, Obloho H, et al. Hole conductivity and compensation in epitaxial GaN:Mg layers. *Phys Rev B*, 2000, 62(16): 10867
- [13] Sheu J K, Su Y K, Chi G C, et al. Photoluminescence spectroscopy of Mg-doped GaN. *J Appl Phys*, 1998, 84(8): 4590

Photoluminescence of Mg-Doped GaN Epilayers at Different Concentrations^{*}

Zhou Xiaoying, Guo Wenping, Hu Hui, Sun Changzheng and Luo Yi

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Department of Electronic Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The photoluminescence (PL) properties of Mg-doped GaN material grown by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy (LP-MOVPE) with different Mg concentrations are reported. After annealing under different temperatures, the difference between the blue band (BB) peaks in the PL spectra of samples with various Mg concentrations reduces. The BB peaks converge to 2.92eV after annealing at 850°C. These phenomena are attributed to the compensation effect in heavily doped GaN samples. It is found that 850°C is the best annealing temperature for heavily Mg-doped GaN epitaxial layers.

Key words: p-doped; GaN; PL; anneal; compensation; potential-fluctuation

PACC: 7855; 6855; 7280

Article ID: 0253-4177(2002)12-1168-05

* Project supported by National High Technology Research and Development Plan (No. 2002AA31119Z)

Zhou Xiaoying female, was born in 1979, graduate student. She is devoted to the research on characteristics of GaN materials.

Guo Wenping male, was born in 1976, PhD candidate. He is devoted to the research on materials growth and characteristics of GaN.

Hu Hui male, was born in 1972, postdoctor. He is devoted to the research on materials growth and characteristics of GaN.