

快速退火 Mg GaN 的光致发光研究*

毛祥军 杨志坚 金泗轩 童玉珍 王晶晶 李 非 张国义

(北京大学物理系人工微结构与介观物理国家重点实验室 北京 100871)

摘要 本文报道利用 LP-MOCVD 在 Al_2O_3 衬底上生长 Mg GaN, 在 N_2 气氛下, 经高温快速退火, 然后进行光致发光测量. 分析发现光致发光谱可以分解成 410nm 和 450nm 两个发光峰的叠加, 本文对这两个峰的来源作了探讨, 提出深 N 空位能级到 Mg 有关能级的跃迁机制的解释

PACC: 7855

1 引言

蓝光, 作为三原色之一使得大千世界五彩斑斓. 在多种蓝光材料中, GaN 及其相关材料具有得天独厚的优势. GaN 是一种直接带隙的半导体材料, 室温下禁带宽度 3.4eV^[1,2], 由载流子的带间跃迁产生的辐射波长很短, 在近紫外波段, 对其掺杂后可得到位于禁带中的发光中心, 使发光波长移至可见区域. GaN 及其相关材料优良的光、电性能使其在全色大屏幕图象显示、光存储、彩色激光打印、标志识别、光盘、水下及空间通信、医疗设备、光电集成、军事侦察等领域具有广泛的应用, 日益成为各国科技、工业、国防界关注的焦点^[1,2].

在 GaN 及其相关材料的研究中, Mg GaN 具有重要的意义. Mg 是目前广泛采用的 P 型化杂质, 还可以作为辐射复合中心, 产生蓝光发射^[1-4]. 由于缺陷和 H 对 Mg 的钝化, 直接生长的 Mg GaN 往往都是 N 型或高阻, 而且光致发光性质也不好, 需要进行退火处理^[5-7]. 目前国际上生长 Mg GaN 方法主要有常压、低压 MOCVD 和 MBE. 对低压 MOCVD 生长的样品, 大多在氮气气氛 700 左右采用长时间红外退火. 近年来, 快速退火也被采用^[3,9,10]. PL 谱与掺 Mg 浓度、晶体质量、生长和退火条件等因素有关. Mg 浓度低时 PL 谱峰通常位于 393nm 附近并伴随有声子伴线的出现^[1,2]. Mg 浓度高时 PL 谱峰位于 430nm 附近^[4]. 这两个峰分别对应导带底到与 Mg 有关的价带上 250meV 和 550meV 能级的跃迁^[13]. 在重掺杂的情况下, PL 谱峰随 Mg 浓度增加明显红移, 甚至可以到达绿光区^[13]. Mg 掺杂还可能加强某些能级^[12]. 这些都会对 PL 谱产生重要的影响.

我们利用 LP-MOCVD 在 Al_2O_3 衬底上生长 Mg GaN, 经过高温快速退火, 并进行光致发光测量. 经对光谱作 Gaussian 分解的分析, 结果表明样品的光致发光谱都可以分解成

* 国家自然科学基金资助项目 (69789601)

毛祥军 男, 1973 年出生, 从事 GaN 生长和特性研究

张国义 男, 教授, 博士生导师, 从事 GaN 及相关材料研究

1998-06-03 收到, 1998-12-26 定稿

410nm 和 450nm 两个发光峰的叠加 这两个峰与以前报道的 393nm 和 430nm 峰不同^[1-3,13], 其来源可能和位于导带下 110meV 的 N 空位第二个能级有关 这个能级到 Mg 能级(价带上 250meV 和 550meV)的跃迁会产生 410nm 和 450nm 两个发光峰 这一结果表明, 在我们的生长、退火条件下, 110meV 的 N 空位第二个能级得到加强, 而导带到 Mg 有关的能级的跃迁被抑制

2 实验和测量

GaN 的生长采用 LP-MOCVD 设备, 生长原材料为 TM Ga 和高纯 NH₃, CpMg 为 Mg 掺杂源, 高纯 H₂ 为载气, 生长时反应室压力为 1×10^4 Pa 生长之前把 Al₂O₃ 衬底在有机溶剂中超声清洗 接着用硫酸和磷酸的混合液体在 160 处理 5min, 混合液纯硫酸和纯磷酸的体积比为 3 : 1, 然后用去离子水冲洗干净, 真空脱水后装入反应室 首先在 550 生长 GaN 缓冲层, 厚度大约为 25nm. 然后升温到 1060 生长 GaN, 生长 10min 后掺入 CpMg Mg GaN 外延层的厚度约为 1.1 μ m, 样品表面光亮, 无色透明

表 1 样品 N-953-1、N-953-2、N-953-3、N-953-4、N-953-5 的退火时间和 PL 谱最大光强关系

样品代号	退火时间/s	最大光强/光子数
N-953-1	10	60000
N-953-2	15	27000
N-953-3	20	30000
N-953-4	25	16000
N-953-5	30	12000

生长结束以后, 对样品进行高温快速退火, 在高纯 N₂ 气保护下系统快速升温到 1150 . 快速退火设备型号是 RTP300, 每秒升温 200 . 表 1 是样品 N-953-1、N-953-2、N-953-3、N-953-4、N-953-5 的退火时间和 PL 谱最大光强与退火时间的关系

用法国 Dilor XY 光谱仪测量样品的光致发光谱, 利用半导体制冷的光电倍增管收集信号 激发光源采用二倍频

的 Ar⁺ 离子激光器, 激发波长是 647nm, 倍频后是 323.5nm, 功率为 4mW. 实验中扫描步数 200cm⁻¹/步, 狭缝宽度 200 μ m.

3 结果与分析

图 1 是掺 Mg 快速退火样品的 PL 谱, 其中曲线 1、2、3、4、5 分别是样品 N-953-1、N-953-2、N-953-3、N-953-4、N-953-5 的光致发光曲线 显然这些光致发光谱中大多具有双峰结构, 对这些图分别作 Gaussian 分解 结果发现双峰拟合与实验曲线吻合较好, 这些光致发光谱都可以分解成中心大约位于 410nm 和 450nm 的两个发光峰的叠加, 误差很小

图 2 是退火样品 N-953-4 对应的 Gaussian 分解图 其中曲线 1(粗实线)是实际测得的光致发光谱 曲线 2(点线)是 Gaussian 双峰拟合的结果 曲线 3、4(细实线)是 Gaussian 拟合的双峰 从该图看 Gaussian 双峰拟合结果是比较好的 图 3 是双峰分解图中两个峰的位置与退火时间的关系, 图中下面曲线 b 代表第一个峰, 上面曲线 a 代表第二个峰 由图 3 可以看出, 第一个峰的位置位于 408nm 到 423nm 之间, 峰位相差很小, 平均值大约在 410nm. 第二个峰的位置位于 447nm 到 452nm 之间, 峰位最大相差为 5nm, 峰位也十分靠近, 平均值

是 450nm. 下面就以下两个问题进行讨论: (1) 410nm 和 450nm 两个发光峰分别对应哪个能级的跃迁; (2) 各个样品中两个峰的位置和强度变化的原因

3.1 跃迁机制

GaN 在室温下的禁带宽度为 3.4eV^[1,2]. GaN 中的杂质Mg 主要形成二个能级, 分别位于 GaN 价带上 250meV 和 550meV 处^[13]. 室温下 GaN 的导带底到Mg 能级跃迁对应的峰值是 393nm (3.15eV) 和 434nm (2.85eV), 这与我们样品中的 410nm (3.022eV) 和 450nm (2.753eV) 峰分别相差 128meV 和 97meV. 很明显 410nm 和 450nm 二个峰不是由导带到 Mg 能级跃迁产生的

但是许多研究结果表明: 在 GaN 导带下面 110~ 115meV 的位置可能有一个缺陷能级组^[11,13]. 这个能级组通常认为由缺陷引起 我们认为: 410nm 峰可能是这个能级组上的电子到Mg 杂质浅能级(价带上 250meV)的跃迁引起的, 450nm 峰对应它到Mg 杂质深能级(价带上 550meV)的跃迁 410 峰, 尚没有见到报道, 而 450 峰有很多报道, 指认有多种, 尚无定论 有人认为^[12], 450nm 峰对应 GaN 导带下 620meV 附近能级到价带的跃迁 Mg 掺杂加强了导带下 620meV 能级

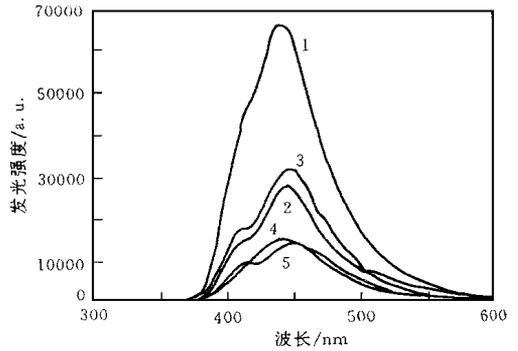


图1 掺Mg 快速退火样品的 PL 谱

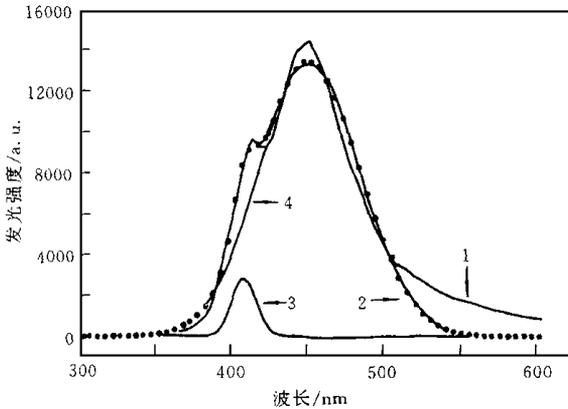


图2 退火样品 N-953-4 对应的 Gaussian 分解图

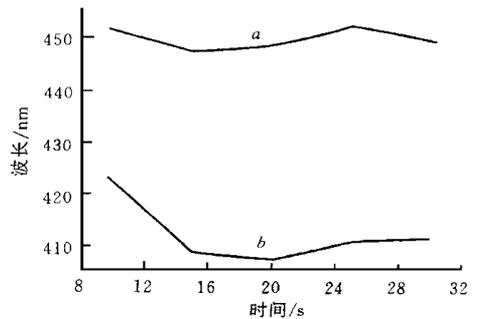


图3 双峰分解图中两个峰的位置与退火时间的关系

这个位于 GaN 导带下 110meV 附近能级可能是N 空位造成的 N 空位可以形成三个能级, 分别处于导带下 30meV、110meV 和 390meV 的位置^[11,13]. 我们实验样品在温度 1150 经快速退火, 升温速度快, 退火温度高, N 很可能挥发一些出去, 在 GaN 外延层中形成N 空位; 当然生长过程中也会形成一些N 空位 N 空位的 110meV 能级到两个Mg 杂质能级(价带上面 250meV 和 550meV)跃迁对应的能量分别是 3.04eV 和 2.74eV, 这与拟合分解的峰值位置 3.022eV (410nm) 和 2.753eV (450nm) 分别相差 18meV 和 13meV. 这种小

的偏差可能来源于测量误差和Mg掺杂浓度等因素的影响。因为样品Mg(CpMg)掺入量大,可能会引起Mg杂质能级展宽。不过,为什么在这种条件下,110meV的N空位能级得到加强,而30meV N空位能级被抑制尚需进一步研究。

3.2 峰位和强度变化问题

GaN的能级随温度、压力、掺杂、生长条件、退火条件的不同而变化^[1,2,13]。试验中的五个样品N-953-1、N-953-2、N-953-3、N-953-4、N-953-5的生长条件是一致的,均匀性的影响不会很大,主要区别是退火时间的变化,退火条件不同造成了各个样品中两个峰的位置的不完全一致。从PL强度看,10s是最强的,15s和20s基本保持一个水平,25s和30s退火的样品保持一个更低的水平。退火的作用是激活被H钝化的Mg,其机理可用下式表达: Mg-H分解为Mg+H,而光致发光强度是随Mg杂质发光中心的浓度增加而增加。但另一个方面,在高温下由于GaN的分解会造成大量N空位,使光致发光强度下降。这两方面的作用使得高温快速退火持续时间有一个最佳值。这种强度变化和峰值的变化有一致的对应关系。这种变化必定与Mg有关能级变化和N空位110meV深能级的变化相关。

4 结论

利用LP-MOCVD在Al₂O₃衬底上生长Mg-GaN,并进行高温快速退火。在外延和高温快速退火过程中形成大量的N空位。N空位的110meV能级到Mg杂质能级的跃迁产生410nm和450nm两个发光峰。

参 考 文 献

- [1] 张国义,刘弘度,王舒民,应用基础与工程科学学报,1995,3(1):1~11.
- [2] 张国义,刘弘度,王舒民,应用基础与工程科学学报,1995,3(4):333~341.
- [3] ShujiNAKAMURA,TakashiMUKAImasayukiSENOH *et al.*, Jpn. J. Appl Phys., 1992, **31**:L139~L142.
- [4] ShujiNAKAMURA, MasayukiSENOH and TakashiMUKA I, Jpn. J. Appl Phys., 1991, **30**:L1708~1711.
- [5] S. J. Pearton, J. W. Lee and C. Yuan, Appl Phys Lett., 1996, **68**(19):2690.
- [6] Yasuo OHBA and Aiko HATANNO, Jpn. J. Appl Phys., 1994, **33**:L1367~L1369.
- [7] W. Gotz, N. M. Johnson *et al.*, Appl Phys Lett., 1996, **68**(5):667.
- [8] S. Fischer, C. Wetzel and E. E. Haller, Appl Phys Lett., 1995, **67**(9):1298.
- [9] M. Smith, G. D. Chen *et al.*, Appl Phys Lett., 1996, **68**(14):1883.
- [10] M. Smith, M. Asif Khan *et al.*, Appl Phys Lett., 1995, **67**(22):3295.
- [11] T. L. Ansley and R. J. Egan, Phys Rev., B, 1992, **45**:10942.
- [12] P. Hacke, H. Nakayama *et al.*, Appl Phys Lett., 1996, **68**:1362.
- [13] Properties of Group III Nitrides, Edited by James H. Edgar, N. S. P. Press, 1994, 268.

PL Characteristics of Rapidly Annealed Mg GaN

Mao Xiangjun, Yang Zhijian, Jin Sixuan, Tong Yuzhen,

Wang Jingjing, Li Fei, Zhang Guoyi

Department of Physics, Mesoscopic Physics Laboratory, Peking University, Beijing 100871

Received 3 June 1998, revised manuscript received 26 December

Abstract It is reported that Mg GaN with Mg concentration of $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ is grown on AlO_3 substrate by LP-MOCVD. The effect of rapid thermal annealing on the photoluminescence (PL) characteristics is studied. The results show that PL spectrum can be divided into two peaks of 410nm and 450nm, respectively. Native defects in GaN, especially V_N , may be responsible for the origin of the peaks.

PACC: 7855