

MOCVD 生长 P 型 GaN 的掺 Mg 量的研究*

李述体 王 立 彭学新 熊传兵 姚冬敏 辛 勇 江风益

(南昌大学材料科学研究所, 南昌 330047)

摘要: 使用 MOCVD 技术在 Al_2O_3 衬底上生长了 $\text{GaN} : \text{Mg}$ 薄膜。通过对退火后样品的光电性能综合分析, 研究了掺 Mg 量对生长 P 型 GaN 的影响。结果表明: 要获得高空穴载流子浓度的 P 型 GaN, Mg 的掺杂量必须控制好。掺 Mg 量较小时, $\text{GaN} : \text{Mg}$ 单晶膜呈现 N 型导电, 得不到 P 型层; 掺 Mg 量过大时, 会形成与 Mg 有关的深施主, 由于深施主的补偿作用, 得不到高空穴浓度的 P 型 GaN。生长 P 型 GaN 的最佳 $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TMGa}$ 之比在 1/660—1/330 之间。

关键词: GaN; MOCVD; 掺 Mg 量

PACC: 8115H; 6855

中图分类号: TN 304. 055 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)04-0365-04

Doping Mg Dose in MOCVD Growth of P-GaN Films*

LI Shu-ti, WANG Li, PENG Xue-xin, XIONG Chuan-bing, YAO Dong-min,
XIN Yong and JIANG Feng-yi

(Institute of Materials Science, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Received 25 October 1998, revised manuscript received 24 June 1999

Abstract: The $\text{GaN} : \text{Mg}$ films are grown on Al_2O_3 (0001) substrates by MOCVD technique. The influence of the doping Mg dose in growth of P-GaN films is studied by investigating their optical and electrical properties after thermally annealed. Our research results indicate that the doping dose of Mg is very important. With light doping dose of Mg, the $\text{GaN} : \text{Mg}$ films are N-type conducting. With high doping dose, deep donors which are related with Mg are formed, and it is difficult to obtain P-GaN of high hole concentration. Our results show that the optimum ratio of $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TMGa}$ is between 1/660 and 1/330 in growth of P-GaN films.

Key words: GaN; MOCVD; doping Mg dose

PACC: 8115H, 6855

Article ID: 0253-4177(2000)04-0365-04

* 国家 863 新材料领域, 国家自然科学基金, 江西省跨世纪人才基金资助项目 [Project Supported by National High Technology Research & Development Program of China, National Natural Science Foundation of China and by Scientist Foundation of Jiangxi Province].

李述体 男, 1975 年出生, 研究生, 研究方向: 氮化物材料与器件。

江风益 男, 1963 年出生, 教授, 研究方向: 氮化物材料与器件。

1998-10-25 收到, 1999-06-24 定稿

1 引言

GaN 材料具有大的直接带隙、优良的化学稳定性、高热导系数、高熔点及较高的电子饱和速度, 是制造短波长高亮度发光器件、耐高温器件等的理想材料^[1]. 制备 GaN 基 LED 的难点之一是难以获得高质量的 P 型 GaN, 长期以来阻碍了 GaN 基器件的发展. 直到 80 年代末, Amano 等人^[2]以 Cp₂Mg 作掺杂剂, 采用低能电子束辐照工艺获得了空穴浓度为 10^{17}cm^{-3} 量级的 P 型 GaN. 随后, Nakamura 等人^[3]采用热退火工艺使 P 型 GaN 的空穴浓度提高到 10^{18}cm^{-3} 量级. Nakamura 等人认为由于在生长过程中 H 易与 Mg 结合形成 Mg-H 复合体, 因此需采用退火工艺或低能电子束辐照工艺破坏 Mg-H 复合体, 恢复 Mg 原子的活性.

为获得高质量的 P 型 GaN, 选择适当的掺 Mg 量极为重要. 国际上几个研究组报道的生长 P 型 GaN 的掺 Mg 量结果相差很大, Nakamura 等人^[3]报道生长 P 型 GaN 所用的 Cp₂Mg/TMGa 约为 0.06. Tokunaga 等人^[4]在 Cp₂Mg/TMGa 为 1/880 时, 得到了空穴浓度为 $8 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 的 P 型 GaN.

我们用 MOCVD 技术生长了 GaN : Mg 外延膜. 样品在氮气保护下 900°C 退火 20min, 以获得 P 型 GaN. 对退火后的掺 Mg 量不同的样品进行了光学性能测试, 并用范德堡霍尔测量技术在常温下测试其电学性能. 通过对样品发光性能与电学性能的综合分析, 初步探讨了为获得较好 P 型 GaN 所需掺 Mg 量的范围.

2 实验

以自行研制的立式高速旋转 MOCVD 系统在蓝宝石(0001)面外延生长了 GaN : Mg 外延膜. 以纯度为 6 个 N 的 TMGa、NH₃ 分别为 Ga 源及 N 源, 以 N₂ 作载气, 以 Cp₂Mg 为 P 型掺杂剂. 实验所用三个 GaN : Mg 样品的 Cp₂Mg/TMGa 分别为 1/1320、1/660、1/330, 分别记为样品 A、B、C. 样品除掺 Mg 量不同外, 其余生长条件完全一样, 三个样品均光亮透明. 生长后的样品以 N₂ 作保护气, 在 900°C 退火 20min(N₂ 流量为 1l/min). 用 He-Cd 激光器(以 325nm 线作为激发源)分别在 300K 和 77K 下进行光致发光光谱(PL 谱)测量, He-Cd 激光器最大激发强度为 1.5W/cm^2 . 发射光由光栅单色仪分光, 经光电倍增管接收, 输入计算机处理. 由于侧入射正面侧收光时蓝宝石衬底发射光干扰较强, 本文采用侧入射透光收集, 如图 1 所示. 实验表明: 这种测试配置能有效地减少蓝宝石衬底发射光的干扰. 样品的电学性能是用范德堡霍尔测量技术测试的.

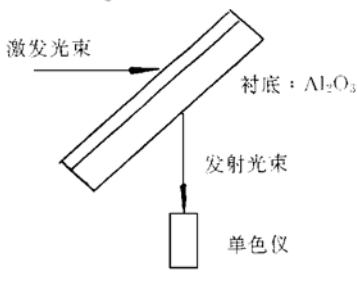


图 1 GaN : Mg 外延层的 PL 谱测试示意图

FIG. 1 Measuring Schematic Diagram of PL Spectrum of GaN : Mg Epitaxy Layer.

3 结果与讨论

三个掺 Mg 量不同的 GaN : Mg/Al₂O₃ 样品在温度为 77K 时的 PL 谱如图 2 所示. 从图中可看出掺 Mg 量不同, GaN : Mg 样品的发光峰位及强度不同. 较低掺杂浓度时(样品 A、B), 在 3.271eV 及其低能侧出现发光峰; 在较高掺杂浓度时(样品 C), 只观察到能量为 2.8eV 左右的发光峰, 但未观察到能量为 3.271eV 的发光峰. 比较样品 A、B 的 PL 谱, 可看出发光峰位不变, 主峰都在 3.271eV.

在较低掺杂浓度时(样品 A、B)出现的发光峰(图 2 中标明为 1、2、3、4)的能量分别为 3.271、3.179、3.094、3.009eV. 峰位能量差分别为 92、85、78meV. 对于此峰在文献[6]中也有报道, 认为在 3.271eV 低能侧出现发光峰是其声子伴线, 我们与文献[6]的观点一致.

对于能量为 3.271eV 的发光峰, 有报道为 GaN : Mg 中的浅施主与 Mg 浅受主对复合发光(DA 对发

光)^[7,8], 也有报道为导带自由电子与 Mg 浅受主能级复合发光(eA 发光)^[9]. 我们样品中此峰能量随激发强度的变化曲线如图 3 所示, 可看出, 随激发强度的增大, 3.271eV 峰峰位能量不变, 这与 DA 对发光特性不符. 对于 DA 对发光, 峰位能量为: $h\nu = E_g - (E_A + E_D) + e^2/(4\pi\epsilon r)$, r 为施主-受主对间距, 随着激发强度的增大, r 减小, 导致 $h\nu$ 增大, 峰位能量逐渐升高, 波长向短波方向移动^[10]. 但这种现象我们并未观察到. 图 4 是 3.271eV 峰和 2.8eV 峰发光强度随激发强度变化的对数曲线. 可看出, 在较低激发强度时, 3.271eV 峰发光强度与激发强度呈超线性关系, 进一步增大激发强度, 超线性关系减弱. 这与 DA 对发光强度与激发强度呈线性关系也不一样^[4]. 因此, 3.271eV 峰不是 DA 对发光. 3.271eV 峰是由导带自由电子与浅受主能级复合所致(eA 发光). 其发光强度与激发强度呈超线性关系的特性与文献[4]报道的导带自由电子与受主能级复合发光性质一致. 图 4 出现的当激发强度增大到一定程度时, 发光强度与激发强度的超线性关系减弱的现象, 可能是我们的样品中掺 Mg 量较少, 未电离的 Mg 受主浓度不高所致. 由于未电离受主浓度有限, 使其在激发强度上升到较高时, eA 发光强度逐渐趋于饱和. 用 77K 下 $E_g = 3.47\text{eV}$, 并用 $kT/2$ 消除温度的影响, 我们得到 Mg 受主能级为 $202 \pm 10\text{meV}$, 与文献[4] 报道的结果基本一致.

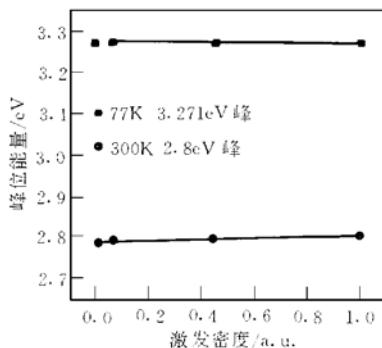


图 3 3.271eV、2.8eV 两峰峰位随激发密度变化曲线

FIG. 3 Dependence of Energy at Peak-Position of Two Peak on Stimulative Radiation Density.

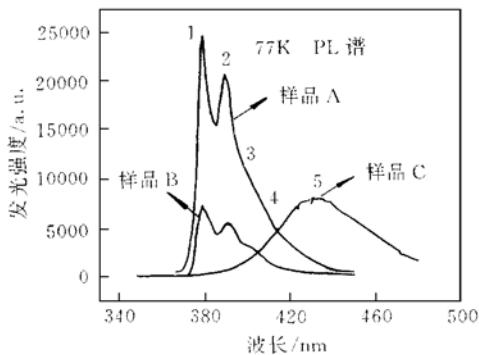


图 2 $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TMGa}$ 不同样品的 PL 谱

Sample A: $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TMGa} = 1/1320$.

Sample B: $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TMGa} = 1/660$.

Sample C: $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TMGa} = 1/330$.

FIG. 2 PL Spectrum of Different

Samples of $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TMGa}$.

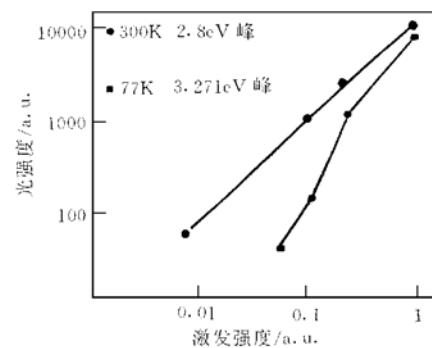


图 4 3.271eV、2.8eV 两峰发光强度随激发密度的对数变化曲线

FIG. 4 Logarithm Change Curve of PL Intensity at Two Peak-Position with Stimulating Radiation Density

样品 C 中出现的能量为 2.8eV 的发光峰在文献中有许多报道. 有人认为它是导带自由电子和与掺杂引入深受主能级复合引起^[11], 有人认为是深施主(与 Mg 有关)-受主对复合发光(DA 对发光)^[4], 也有人认为该峰是由 2.7eV、2.9eV 两个发光峰叠加而成, 且 2.7eV 峰随激发强度的增加更快地趋于饱和^[12]. 图 3 是在 300K 时样品 C 中 2.8eV 峰峰位能量随激发强度的变化关系. 从图中可看出随激发强度的上升, 该峰值能量从 2.781eV 上升至 2.806eV, 改变了 25meV. 图 4 显示了在 300K 时该峰发光强度随激发强度的变

化关系。从图 4 可看出该峰发光强度随激发强度增大呈线性关系, 这与 DA 对发光特性完全一致。用 300K 下 $E_g = 3.432\text{eV}$ ^[4], $E_A = 202\text{meV}$, 取掺 Mg 量为 10^{19}cm^{-3} 量级, 估计 r 约为 50nm 左右。由公式 $hv = E_g - (E_A + E_D) + e^2/(4\pi\epsilon r)$, 得 E_D 约为 450meV。由于能量为 2.8eV 的发光峰是在 Mg 高掺杂时出现, 因此此峰应与 Mg 引入的深能级有关。在 II-VI 族及 III-V 族化合物中都存在自补偿, 当受主浓度高时, 材料中会引入施主起补偿作用。我们认为, 在高掺 Mg 浓度时, 形成了与 Mg 有关的深施主, 其光致发光光谱中出现能量为 2.8eV 的深施主-受主对发光, 与文献[4]的观点一致。这种深施主能级, 可能是 $\text{Mg}_i\text{-Mg}_{\text{Ga}}\text{V}_N$ ^[4] 络合物或 $\text{Mg}-\text{O}$ 络合物等, 对于它的正确指认及其发光机理还要进一步分析。

对样品在 900°C 下退火 20min 后(通过对许多样品退火实验的结果分析, 900°C 是较好的退火温度), 以范德堡霍耳测量技术测试了其电学性能。发现 GaN : Mg 的导电类型及载流子浓度与掺 Mg 量密切相关: $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TM Ga}$ 为 1/1320 时, 得到的样品为 N 型, $n = 6.9 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$; $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TM Ga}$ 为 1/660 时, 得到的样品为 P 型, $p = 1.5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$; $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TM Ga}$ 为 1/330 时, 得到的样品为 P 型, 其自由空穴浓度为 $3.5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。从我们的结果可看出: 低 Mg 掺杂量(样品 A)时得不到 P 型, 仍呈 N 型导电; 当 Mg 掺杂量在 A 样品的基础上增加一倍, 获得了较好的 P 型 GaN 层; 但 Mg 量过大时(如样品 C), 空穴浓度反而减少。结合样品的 PL 谱测试结果, 能很好的解释这一现象。在 Mg 掺杂量较低时, PL 谱测试出现自由电子与受主能级复合导致的 3.271eV 发光峰(eA 发光); 高掺 Mg 浓度下, 形成与 Mg 有关的深施主能级, PL 谱中出现深施主与浅受主对复合导致的发光峰(DA 对发光), 由于深施主的补偿作用, 使空穴载流子浓度下降。因此我们认为 P 型 GaN 的电学性能与发光性能是一致的。总的来说, 非故意掺杂的 GaN 由于存在 V_N 及各种缺陷, 一般为 N 型。在低掺 Mg 浓度下, 由于浅施主的补偿作用, 得不到 P 型 GaN 。随着掺 Mg 量的增大, Mg 受主补偿浅施主得到 P 型层。但掺 Mg 量增大到一定范围, 由于形成了 $\text{Mg}_i\text{-Mg}_{\text{Ga}}\text{V}_N$ 络合物或 $\text{Mg}-\text{O}$ 络合物等与 Mg 有关的深施主能级, 对 Mg 浅受主进行补偿, 反而使空穴载流子浓度下降, 得不到好的 P 型层。因此我们认为在生长 P 型 GaN 时, 有一个最佳掺 Mg 浓度范围。在我们的实验条件下, 得到的生长 GaN : Mg 的最佳 $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TM Ga}$ 在 1/660~1/330 之间。这一数值比 Nakamura 等人^[3]报道的生长 P 型 GaN 所用的 $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TM Ga}$ (约为 0.06)低得多, 但高于 Tokunaga 等人^[5]的研究结果, 他们认为生长 P 型 GaN 的最佳 $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TM Ga}$ 约为 1/880。

4 结论

本文采用 MOCVD 技术生长了掺 Mg 量不同的 GaN : Mg 薄膜。通过对退火后样品的光电性能综合分析, 研究了掺 Mg 量对生长 P 型 GaN 的影响。结果表明: 要在一定的掺 Mg 范围内才能得到好的 P 型 GaN , 掺 Mg 浓度太高, 会形成与 Mg 有关的深施主, 由于深施主的补偿作用, 反而使 GaN 的空穴浓度下降。本文实验结果表明生长 P 型 GaN 的最佳 $\text{Cp}_2\text{Mg}/\text{TM Ga}$ 在 1/660~1/330 之间。

参 考 文 献

- [1] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin, 1997.
- [2] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, **28**: 2112.
- [3] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**: 191.
- [4] U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, H. Obloh, A. Ramakrishnan, B. Santic and P. Schlotter, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(11): 1326.
- [5] H. Tokunaga, I. Waki, A. Yamaguchi, N. Akutsu and K. Matsumoto, *J. Cryst. Growth*, 1998, **189/190**: 519.
- [6] Eunsoon Oh, Myungwon Park, Sangkyu Kang, Hakdong Cho, Bongjin Kim, Myungchul Yoo, Hogeon Song and Taeil Kim, *J. Cryst. Growth*, 1998, **189/190**: 537.
- [7] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki, *Jpn. J. Phys.*, 1989, **28**: 2112.
- [8] Eunsoon Oh, Hyeongsu Park and Yongjo Park, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(1): 70.
- [9] S. Fisher, C. Wetzel, E. E. Haller and B. K. Meyer, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**: 1298.
- [10] F. E. Williams, *Phys. Status Solidi*, 1968, **25**: 493.
- [11] Eunsoon Oh, Hyeongsu Park and Yongjo Park, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(1): 70.
- [12] S. Haffouz, B. Beaumont, M. Leroux, M. Langt, P. Loaenzini, *MRS Inter. Journal of Nitride Semiconductor Research*, 1997, **2**: Article 37.