

p 型氮化镓的低温生长及发光二极管器件的研究*

刘乃鑫 王怀兵 刘建平 牛南辉 韩 军 沈光地

(北京工业大学北京市光电子技术实验室,北京 100022)

(2005 年 7 月 20 日收到,2005 年 10 月 20 日收到修改稿)

采用金属有机物化学气相淀积技术(MOCVD)在蓝宝石衬底上低温(870—980℃)生长 p 型氮化镓(p-GaN).用 Hall 测试仪测量材料的电学性能,发现当温度低于 900℃时,材料的电阻率较高,在 900—980℃均可获得导电性能良好的 p-GaN.另外,电导性能除与掺杂浓度有关,还与 p-GaN 生长条件有关,氮镓摩尔比过低导电性能就较差,过高则会引起表面粗糙.采用优化后的 p-GaN 制作了绿光发光二极管器件,发现生长温度越低器件发光强度越高,反向电压也越高,但正向电压只是略有升高.

关键词: III-V 族半导体,氮化镓,发光二极管,金属有机物化学气相淀积

PACC: 7360P, 7865K, 7280E

1. 引 言

氮化镓(GaN)宽禁带半导体材料是制备紫外至可见光范围内光电子器件的理想材料,早在 30 多年前就已着手研发,但由于 p-GaN 材料存在电阻率高的问题,其器件制备一直难以实现,直到 20 世纪 90 年代末日本日亚公司^[1]有效解决了 p-GaN 的激活问题,GaN 器件才真正走向应用阶段.随后几年,GaN 器件的开发得到迅速发展,如蓝色和绿色发光二极管(LED)、激光器、探测器等相继问世并逐渐走向市场.随着材料制备技术的提高,有理由相信 GaN 基白光 LED 有望走向白光照明领域.

如何提高有源层的发光效率是材料制备的一大关键技术,而有源层的发光效率是与 n 层和 p 层的制备过程密切相关的,尤其是 p 层的生长温度.为了保证材料质量和掺杂物的激活率,p-GaN(GaN:Mg)材料通常是在 1000℃以上条件下生长的^[2-6].但是在 LED 器件结构外延过程中,InGaN 有源层是在 700—800℃条件下生长的,之后生长 p-GaN 的高温环境必然会使 InGaN 有源层产生分解和偏析^[7],结果使器件性能大幅下降.如何降低 p-GaN 生长温度而又保证其导电性能是目前 GaN 器件制备过程中急需解决的一个问题.

本文采用金属有机物化学气相淀积(MOCVD)技术,在很低的温度下生长出具有较高导电性能的 p-GaN,可满足 GaN 器件 p 层使用要求.

2. 实验步骤

所有样品均在美国 Veeco 公司产 D180 型 MOCVD 设备上制备,Ga、Mg 和 N 源分别为三甲基镓(TMGa)、二茂镁(Cp₂Mg)和蓝氨.外延生长过程如下:先在蓝宝石衬底上低温淀积 30nm 的 GaN 缓冲层,然后升温到 1030℃生长厚度为 2μm、氮镓摩尔比(V/III)为 1500 的本征 GaN,再降温到 870—980℃生长 500nm 的高掺杂 p-GaN.在生长 p-GaN 层时,Ga 流量保持不变.样品均在 750℃,N₂ 气氛下退火 30min.为验证器件结果,采用上述 p-GaN 制作了一组绿光 LED,有源层结构为 In_{0.3}GaN_{0.7}(3nm)/GaN(10nm),有源层生长温度为 700℃.

采用奥林巴斯光学显微镜观察其表面形貌,材料性能采用英国 Bede 公司产 QC200 型双晶衍射仪测量其(002)和(102)峰半高宽,电学性能采用国产 Hall 测试仪测量,光学性能采用英国 Accent 公司产 RPM Sigma 型荧光光谱仪测量.LED 芯片尺寸为 350μm×350μm,阳极采用 Ti/Al 合金,阴极采用 Ni/Au 合金.

*北京市自然科学基金(批准号:J0404003040221)和北京工业大学博士科研启动基金(批准号:S2002014200403)资助的课题.

3. 结果及讨论

3.1. p-GaN 的低温生长

在 V/III 为 2300, Mg 流量为 $0.25 \mu\text{mol}/\text{min}$ 的条件下,我们在 $870\text{--}980^\circ\text{C}$ 的温度范围内生长一组样品. Hall 测量结果如图 1 所示. 由图 1 可见, p-GaN 的空穴浓度和迁移率都随生长温度的提高而增大. 这主要是由于生长温度提高导致材料内部缺陷减少, 进而使掺入 Mg 的活化率得到提高. 提高生长温度, 很容易得到电导性能好的 p-GaN, 但对 InGaN 有源层的损害也会增大. 因此, 在保证一定的电导性能前提下, 生长温度越低越好. 由图 1 还可以看出, 当生长温度低于 870°C 时, 空穴浓度和迁移率急剧下降, 难以满足器件要求. 因此, 我们将生长温度初步确定在 870 和 900°C .

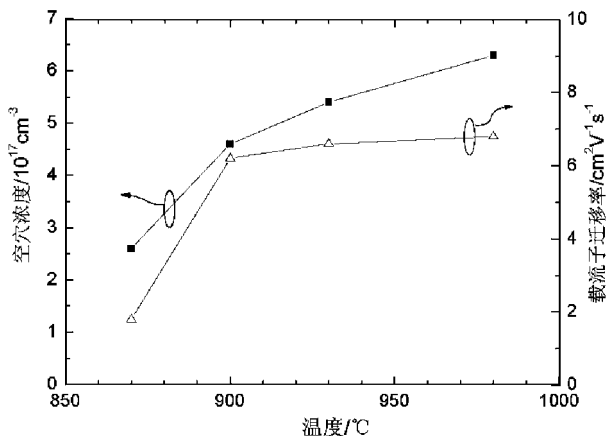


图 1 空穴浓度和迁移率随温度的变化关系

图 2 是在 870 和 900°C 条件下生长的两组样品的 Hall 测量结果. 由图 2 可以看出, 随 Mg 掺杂浓度的提高, 空穴浓度呈下降趋势. 空穴浓度的下降是由于 Mg 的自补偿效应引起的. 当 Mg 掺杂浓度提高时, 会产生氮空位 V_N 以及氮空位与 Mg 形成的复合体 V_N-Mg_{Ga} , Mg_2-V_N-H 等相关的缺陷, 这些缺陷会在激活后呈施主状态, 导致总的空穴浓度降低、电阻上升. 以 Mg_2-V_N-H 为例, 在生长过程中形成的 Mg_2-V_N-H 为电中性的缺陷, 但当材料做退火激活时 H 析出, 则 Mg_2-V_N 带负电, 起到施主的作用. 另外, 在 870°C 下, 当 Mg 流量为 $0.25 \mu\text{mol}/\text{min}$ 时空穴浓度最高, 达 $2.6 \times 10^{17}/\text{cm}^3$; 在 900°C 下, 当 Mg 流量为 $0.25\text{--}0.35 \mu\text{mol}/\text{min}$ 时空穴浓度最高, 达 $4.6 \times 10^{17}/$

cm^3 . 这说明温度过低会导致材料缺陷增多, 自补偿加剧, 从而难以获得高质量的 p-GaN.

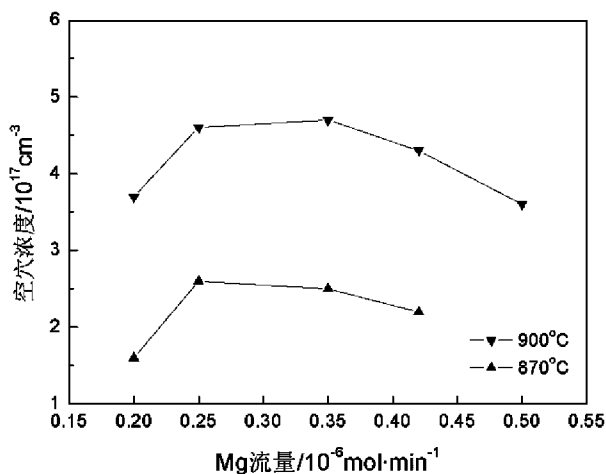


图 2 空穴浓度随 Mg 流量的变化关系

图 3 是在 900°C 、不同 Mg 流量下的样品表面形貌的光学显微镜照片. 由图 3 可见, 随着 Mg 掺杂浓度增加, GaN 表面形貌逐渐恶化. 这是由于 Mg 的原子半径比 Ga 的原子半径小, 当 Mg 原子替代 Ga 原子时会导致晶格畸变. 并且随着生长的进行, Mg 原子向表面的偏析, 产生金字塔型位错, 并呈现三维生长趋势^[8-10].

图 4 是在 900°C 、不同 Mg 流量下样品的 X 射线双晶衍射结果. 由图 4 可以看出, 随 Mg 流量的增加, (002) 峰半高宽持续增大, 从而进一步验证了 Mg 流量增加导致晶体质量变差的结论.

图 5 为 900°C 下不同 V/III 样品的 Hall 测量结果. 从图 5 中可以看出, 随 V/III 的提高, 样品的空穴浓度呈增加的趋势, 迁移率先降后升. 另外, 我们还发现, 随 V/III 的提高, 电阻率显著降低, 这与 Kozodoy 等^[11]的结论基本一致. 这是由于 V/III 的提高使得 N 空位减少, 并且提高了 NH_3 的注入效率, 抑制受主的补偿, 使受主的活化率大大提高, 从而导致空穴浓度上升、电阻率下降.

图 6 为 900°C 下不同 V/III 时 (Mg 流量为 $0.25 \mu\text{mol}/\text{min}$) 样品的表面形貌. 由图 6 可以看出, V/III 过高时表面开始变粗糙, 可能是 N, Ga 原子的摩尔比例过大引起三维生长所致. 有理由相信, V/III 的增大必然导致迁移率下降, 活化率也下降. 但从 X 射线双晶衍射结果看, V/III 为 1500, 2300 和 3000 的样品 (002) 峰半高宽分别为 291, 298 和 292s, 这表明 V/III 已经足够高. 因为当 V/III 低时, 会产生 N 空位并增加 O, Si 等杂质注入 N 亚晶格的效率, 进而导

致晶体质量变差,使得(002)峰半高宽变大.

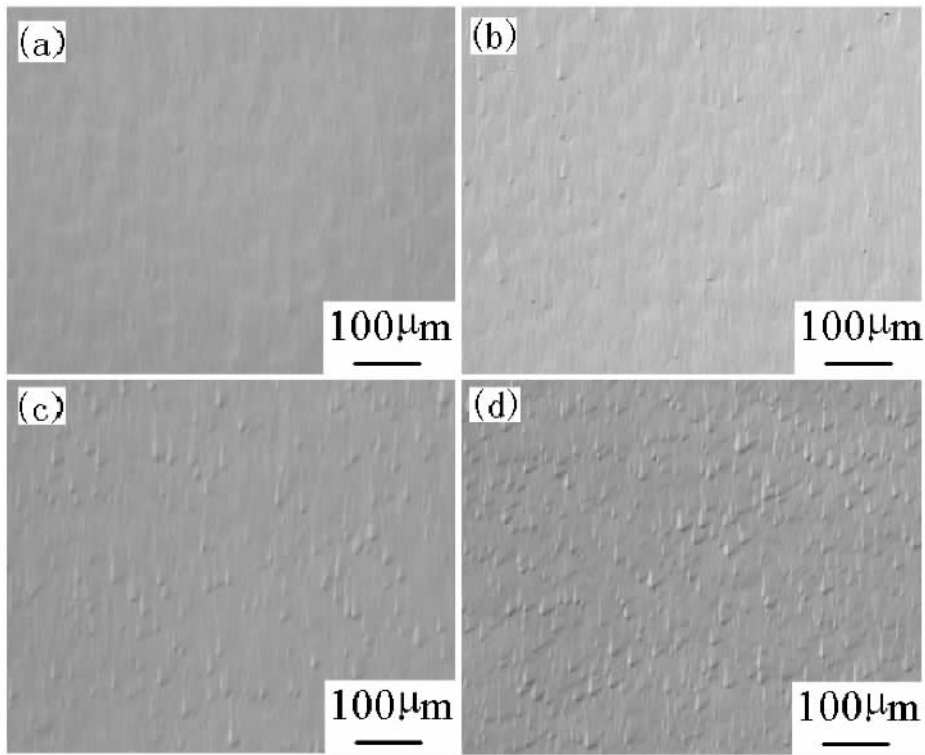


图3 不同 Mg 流量的样品表面形貌 (a) Mg 流量为 $0.2 \mu\text{mol}/\text{min}$ (b) Mg 流量为 $0.25 \mu\text{mol}/\text{min}$ (c) Mg 流量为 $0.35 \mu\text{mol}/\text{min}$ (d) Mg 流量为 $0.42 \mu\text{mol}/\text{min}$

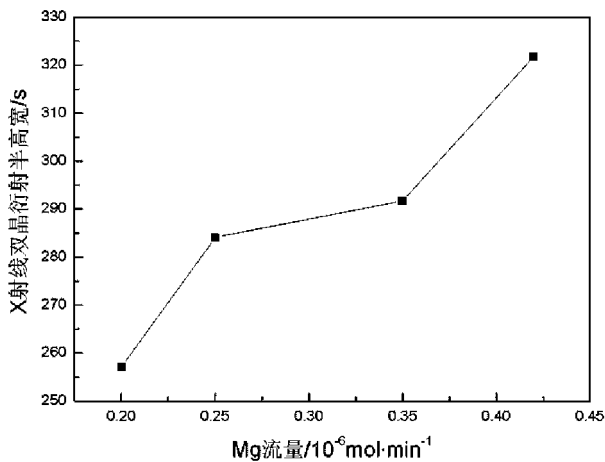


图4 X射线双晶衍射(002)峰半高宽随 Mg 流量的变化关系

3.2. LED 器件性能

为验证器件性能,采用上述 p-GaN 生长条件制作了一组绿光 LED,有源层结构为 $\text{In}_{0.3}\text{GaN}_{0.7}$ (3nm)/GaN (10nm),有源层生长温度为 700°C . p-GaN 生长条件为: V/III 为 2300, Mg 流量为 $0.25 \mu\text{mol}/\text{min}$,厚度为 200 nm 左右. LED 芯片尺寸为 $350 \mu\text{m} \times 350 \mu\text{m}$,阳极采用 Ni/Au 合金,阴极采用 Ti/Al 合金.

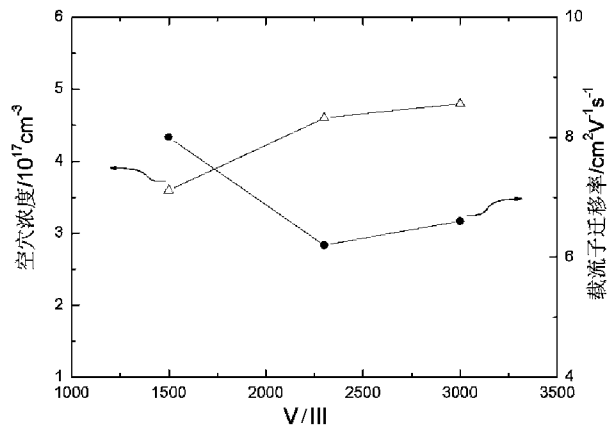


图5 900°C 下空穴浓度和迁移率随 V/III 的变化关系

图7是 20 mA 正向电流下 LED 芯片的电压随 p-GaN 生长温度的变化关系. 900°C 生长条件下芯片正向电压为 3.42 V , 930°C 下为 3.1 V . 随着生长温度升高,正向电压明显下降,这是由于随生长温度升高 p-GaN 中 Mg 的活化率升高、空穴浓度增加所致.

图8是在 $10 \mu\text{A}$ 反向电流下 LED 芯片的电压随 p-GaN 生长温度的变化关系. 900°C 生长条件下芯片反向电压为 16 V , 930°C 下为 13.5 V . 随着生长温度升高,反向电压也明显下降,可能的原因是: 1) 高温

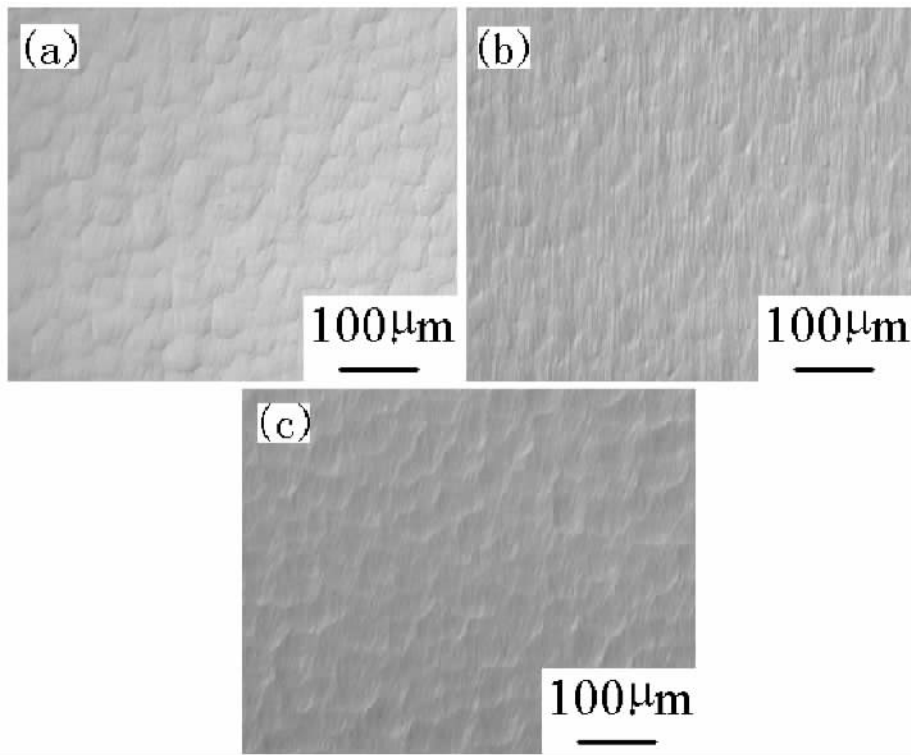


图 6 900°C 时不同 V/III 下生长的样品表面形貌 (a) V/III 为 1500 ,(b) V/III 为 2300 ,(c) V/III 为 3000

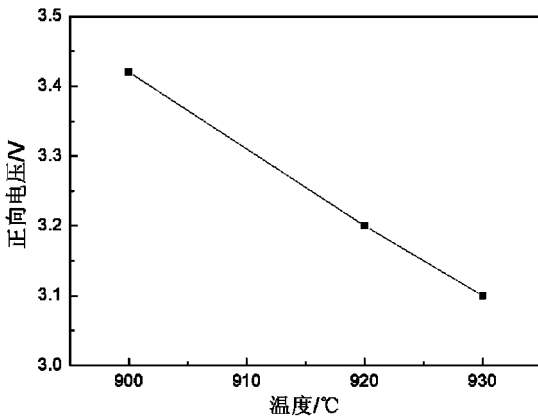


图 7 在 20mA 正向电流下 LED 芯片的电压随 p-GaN 生长温度的变化关系

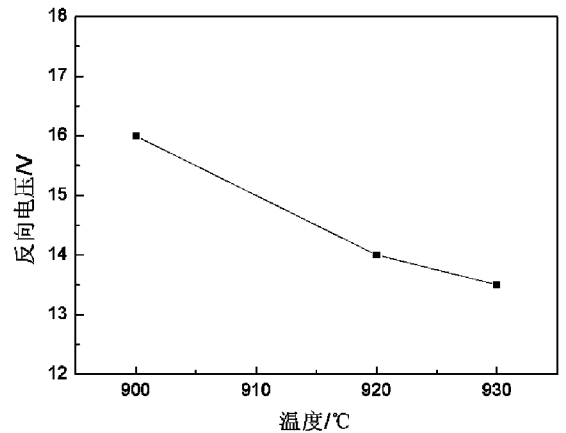


图 8 在 10μA 反向电流下 LED 芯片的电压随 p-GaN 生长温度的变化关系

引起 InGa_N 的分解导致有源层缺陷增多. 2) 由于高温下 p-GaN 重掺杂物 Mg 向有源层扩散产生非辐射复合中心所致^[12]. 反向电压低则意味着器件寿命短^[13], 说明低温生长 p-GaN 有益于提高器件寿命.

图 9 为不同 p-GaN 生长温度下 LED 的光致发光 (PL) 谱. 相比之下, 高温(930°C)生长 p-GaN 的 LED, PL 强度下降了 20%, 半高宽增大了 12nm, 峰值波长红移了 15nm. InGa_N 量子阱在生长过程中会产生相分离, 即产生富 In 区和贫 In 区, 而富 In 区起到量子点的作用, 其点的大小和分布直接影响量子阱

的发光效率. 当 p-GaN 生长温度更高时, InGa_N 相分离更加严重, 这导致临近的富 In 量子点产生合并, 量子点变得更大、更少, 从而降低了发光强度; 而富 In 量子点的合并使得量子点处的 In 组分更大, 所以波长红移, 半高宽增大是由于 InGa_N/Ga_N 界面处产生更多的结构缺陷和位错造成的^[14,15]. 另外, 我们在 PL 测试过程中也测得波长在 430nm 左右、强度很弱的峰, 测量结果与 Tran 等^[16]的结果极为相似. 根据文献^[16]的理论, 相分离会降低 430nm 峰的峰值强度. 由于 p-GaN 生长温度更高时, InGa_N 相分离更加

严重,因此 930℃ 条将下生长 p-GaN 的样品 430nm 峰应该更弱,这也与我们的实验结果相符.

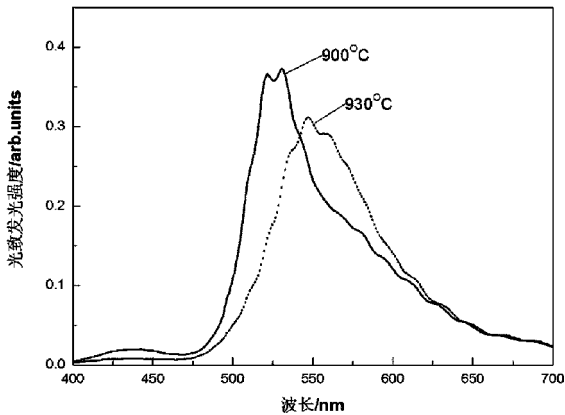


图9 不同 p-GaN 生长温度下 LED 的 PL 谱

当 p-GaN 生长温度为 900 和 930℃ 时,其 LED 芯片(波长为 520nm 左右)发光强度分别为 0.77 和 0.63 个单位.这说明:高温生长不仅造成 InGaN 分

解使有源区缺陷增多,使非辐射复合加剧^[7];而且高温下 InGaN 相分凝更严重,使得富 In 量子点进一步合并,造成量子点大而少的分布,降低了量子阱的发光效率.而 p-GaN 生长温度的降低减小了由于 InGaN 分解和偏析造成的对量子阱有源区的伤害,并使富 In 量子点分布呈小而多的局面.因此,在不影响 p-GaN 电导性能的范围, p-GaN 生长温度的降低有利于提高 LED 器件的发光强度.

4. 结 论

采用 MOCVD 设备在低温范围(870—980℃)生长 p-GaN,用 Hall 测试仪测量了材料的电学性能,发现当温度低于 900℃ 时,材料电阻率较高;在 900—980℃ 温度范围均可获得导电性能良好的 p-GaN.生长温度越低,LED 器件发光强度越高、反向电压越高,但正向电压略有升高.

- [1] Nakamura S , Fasol G 1997 *The Blue Laser Diode* (Berlin : Springer)
- [2] Kozodoy P , Xing H , DenBaars S P *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1832
- [3] Lachab M , Youn D H , Fareed R S Q *et al* 2000 *Solid-State Electron.* **44** 1669
- [4] Schineller B , Gutzzeit A , Lim P H *et al* 1998 *J. Cryst. Growth* **195** 274
- [5] Xu B , Yu Q X , Wu Q H *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 204 [in Chinese] 徐 波、余庆选、吴气虹等 2004 物理学报 **53** 204]
- [6] Feng Q , Hao Y , Zhang X J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 626 [in Chinese] 冯 倩、郝 跃、张晓菊等 2004 物理学报 **53** 626]
- [7] Li Z H , Yu T J , Yang Z J *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 830
- [8] Lee C R , Leem J Y , Noh S K *et al* 1998 *J. Cryst. Growth* **193** 300
- [9] Ohba Y , Hatano A 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L1367
- [10] Gotz W , Johnson N M , Walker J *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 667
- [11] Kozodoy P , Keller S , DenBaars S P *et al* 1998 *J. Cryst. Growth* **195** 265
- [12] Zhang J J , Wang J F , Wang Y T *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2467 [in Chinese] 张记才、王建峰、王玉田等 2004 物理学报 **53** 2467]
- [13] Cao X A , Teetsova J A , Shahedipour-Sandvikb F *et al* 2004 *J. Cryst. Growth* **264** 172
- [14] Lin Y S , Ma K J , Yang C C *et al* 2002 *J. Cryst. Growth* **242** 35
- [15] Kim H M , Kang T W 2001 *Mater. Lett.* **48** 263
- [16] Tran C A , Karlicek R F , Schurman M *et al* 1998 *J. Cryst. Growth* **195** 397



Growth of p-GaN at low temperature and its properties as light emitting diodes *

Liu Nai-Xin Wang Huai-Bing Liu Jian-Ping Niu Nan-Hui Han Jun Shen Guang-Di

(*Beijing Optoelectronic Technology Laboratory , Beijing University of Technology , 100022 ,China*)

(Received 20 July 2005 ; revised manuscript received 20 October 2005)

Abstract

The p-type GaN (p-GaN) samples grown at low temperature 870—980°C on sapphire substrate were prepared by the metal organic chemical vapor deposition technique (MOCVD) , and their electrical properties were investigated. The p-GaN samples grown below 900°C show high-resistivity , and samples grown at above 900°C have good conductivity. In addition , the electrical properties are also related with the doping level and the growth condition of p-GaN. The low N-Ga mole ratio leads to poor conductivity , the high ratio leads to rough morphology. At last , we use the optimized p-GaN to fabricate the green-light emitting diodes. We found that when the growth temperature is lower , the luminescence intensity and reverse voltage is higher but the forward voltage increases slightly.

Keywords : III - V semiconductors , GaN , light emitting diodes , metal organic chemical vapor deposition

PACC : 7360P , 7865K , 7280E

* Project supported by the Natural Science Foundation of Beijing , China (Grant No. D0404003040221) and the Science Research Foundation for Doctorate of Beijing University of Technology , China (Grant No. 52002014200403).